BINUCLEARE UND HETEROBINUCLEARE KOMPLEXE VON OXAMIDDERIVATEN

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Urs P. Buxtorf

aus Basel

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546026_0043

BINUCLEARE UND HETEROBINUCLEARE KOMPLEXE VON OXAMIDDERIVATEN

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Urs P. Buxtorf

aus Basel

1972

Genehmigt von der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren

Prof. Dr. S. Fallab

und

PD Dr. A. Zuberbühler

Basel, den 15. Februar 1972

Prof Dr. H. Balli
Dekan

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

INHALTSUEBERSICHT

THEORETISCHER TEIL

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Synthesen der Modellverbindungen	9
3.	Auswertung am Computer	13
3.1.	Allgemeines	13
3.2.	Auswertung der Titrationskurven	15
3.2.1.	Ligand PAO und Cu-PAO-System	17
3.2.2.	Ni-PAO-System	22
3.2.3.	Cu-Ni-PAO-System	22
3.2.4.	Co-PAO-System	29
3.2.5.	Ligand PDO	30
3.3.	Auswertung der Spektren	30
4.	Resultate und Diskussion	30
4.1.	Ligand PAO	30
4.2.	Gleichgewichte des Cu-PAO-Systems	32
4.3.	Gleichgewichte des Ni-PAO-Systems	41
4.4.	Gleichgewichte des Cu-Ni-PAO-Systems	44
4.5.	Folgerungen aus Titrationskurven und Spektren und Vergleiche mit weiteren Metallionen und andern Liganden	47

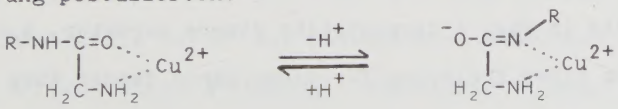
EXPERIMENTELLER TEIL

5.1.	Allgemeines	57
5.2.	Synthesen	58
6.1.	Potentiometrische Messungen	63
6.2.	Spektrophotometrische Messungen	65
7.	Zusammenfassung	67
8.	Literaturverzeichnis	72
9.	Curriculum vitae	75

THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung und Problemstellung

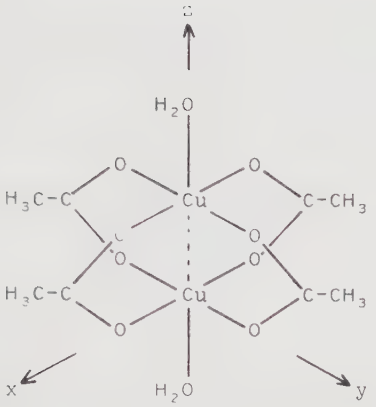
Schon seit längerer Zeit wurden Kupferkomplexe von Polyaminen eingehend untersucht [1]. Auch die Biuret-Reaktion [2] wurde intensiv studiert. Dabei wurde die Struktur von Komplexen, bei denen der Amidstickstoff beteiligt ist, diskutiert. In neuerer Zeit gewann die Biuret-Reaktion in der Biochemie wieder an Interesse, da kupferhaltige Proteine in der Natur weit verbreitet sind und als wichtige Redoxkatalysatoren auftreten. Eine Uebersicht darüber findet sich in einer Arbeit von Fallab [3]. Moleküle dieser Art können binucleare Komplexe bilden, die makrozyklische Chelate enthalten. Da bereits bei Molekülen, die nicht ganz einfach gebaut sind, die analytischen Schwierigkeiten sehr gross werden, wurden zuerst nur wenige mono- und binucleare Kupferpeptidkomplexe untersucht [4][5]. Dabei zeigte sich, dass Cu^{2+}- und Ni^{2+}-Ionen aus Peptiden mit Leichtigkeit das Proton vom Amidstickstoff abzuspalten vermögen. Bei der Diskussion der Struktur der als Zwischenstufen gebildeten Kupferkomplexe wurden zwei Theorien vorgeschlagen. Die einen Autoren [6][4] postulierten eine Bindung über den Amidstickstoff, während andere [7] eine mit der H^+-Abspaltung parallele Strukturänderung postulierten:



In einer neueren Arbeit zeigen Kaden & Zuberbühler [8], dass zwei Arten von Kupferamidkomplexen gebildet werden können, wobei entweder der Carbonylsauerstoff sein Elektronenpaar zur Verfügung stellt oder das Stickstoffatom der deprotonierten Amidgruppe gebunden wird [9]. Der Stickstoff der neutralen Amidgruppe ist aber nicht in der Lage zu koordinieren, was mit dem Postulat übereinstimmt, dass die Mesomerie der Amidgruppe durch die Komplexbildung nicht aufgehoben werden darf [10][7]. In weiteren Arbeiten wurden Struktur und Stabilität von Kupferkomplexen mit Bisamiden untersucht, wobei in der Diskussion der Titrationskurven mono- und binucleare Komplexe postuliert wurden [11][12]. Dabei fanden Kaden & Zuberbühler [10] ein überraschendes Elektronenspektrum für binucleare Partikel, welches unterhalb 400nm ein rasches Ansteigen des molaren Absorptionskoeffizienten und bei ca. 370nm eine schulterartige Bande zeigt.

Diese Bande, die ihrer Lage und Intensität nach einer Elektronentransferbande entsprechen dürfte, wurde schon früher bei Untersuchungen über die Struktur von Kupferacetat beobachtet. Kato et al. [13] erwähnten in einem Review bei dimerem Kupferacetat und bei ähnlich gebauten Kupferalkanoaten neben der normalen d-d*-Bande im sichtbaren Bereich eine weitere Bande im nahen UV. Im Falle des Kupferacetats fanden sie die in Fig. 1 dargestellte dimere Struktur. Auf der Suche nach einer Erklärung für diese Bande fanden Kato et

Fig. 1



al. [13] für derartige Kupferkomplexe auch eine kleinere magnetische Suszeptibilität als erwartet. Auf Grund dieser Untersuchungen teilen sie die untersuchten Kupferkomplexe in zwei Gruppen ein, in diejenigen, bei denen wegen kurzen Cu-Cu-Distanzen eine direkte Bindung postuliert wird, und diejenigen, bei denen über eine einatomige Brücke ein so-[illegible] "[illegible]" Mechanismus vorgeschlagen wird. Figgis [14][15] berechnet, dass die gefundene Energie eines Elektrons im $3d_{z^2}$-Orbital nicht ausreicht, um einer σ-Bindung zu genügen. Er postuliert deshalb eine schwache kovalente δ-Bindung mittels einer Ueberlappung der $3d_{x^2-y^2}$-Orbitale der beiden Cu^{2+}-Ionen. Weitere Autoren kommen zu ähnlichen Schlüssen [17][18]. Boudreaux [19] beschreibt das Modell von Ballhausen [16] anhand einer MO-Berechnung und findet eine Möglichkeit, die keiner der postulierten Bindungen - weder einer σ- noch einer δ-Bindung - widerspricht, wobei die

Bande mit dem Uebergang eines Elektrons aus dem bindenden a_{1g}-Orbital ($d_{z^2}+d_{z^2}$) in das antibindende a_{2u}-Orbital ($d_{z^2}-d_{z^2}$) erklärt wird. Häufig wird versucht, eine direkte Cu-Cu-Bindung anhand der gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten und des antiferromagnetischen Verhaltens plausibel zu machen [20][21].

Während die bisher genannten Autoren sich in ihren Arbeiten eigentlich nur mit der Möglichkeit einer direkten Cu-Cu-Bindung befassten, indem sie die Art einer solchen Bindung auf Grund der Messresultate verschiedener Messmethoden diskutierten, ziehen Dubicki & Martin [22] auch die Möglichkeit des Elektronentransfers über ein π-Elektronensystem in Betracht. Diese Möglichkeit wird in Fig. 2 und Fig. 3 dargestellt.

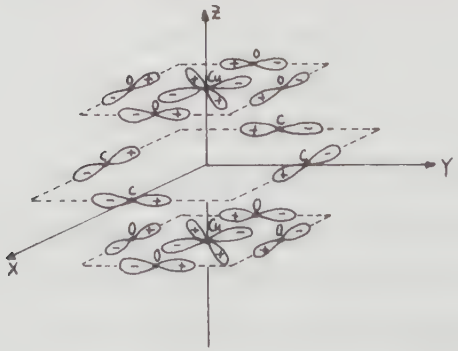


Fig. 2 π-Bindungsschema der binuclearen Komplexe von

Kupfer(II)- und Chrom(II)-acetat, wobei die Metallionen in Wirklichkeit um 0,22 Å über, resp. unter der Ebene der Sauerstoffatome liegen.

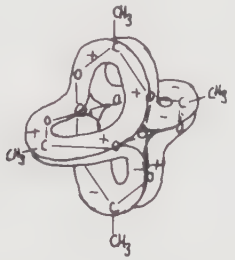
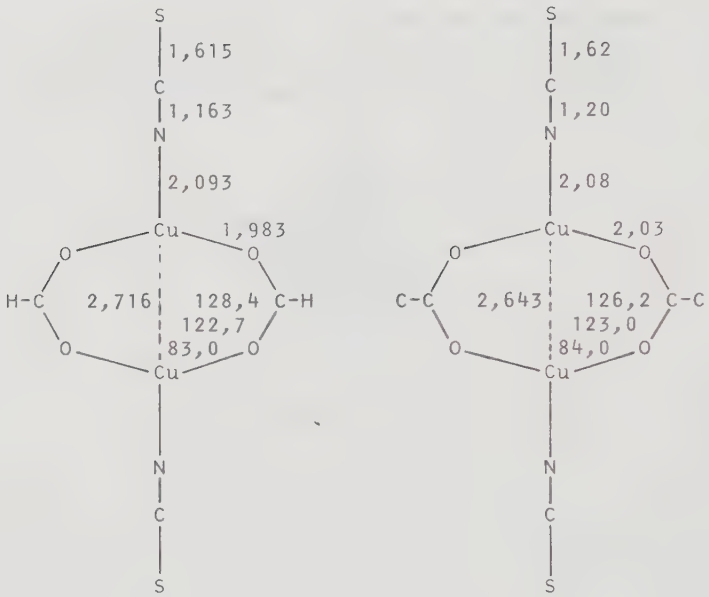


Fig. 3 Delokalisation der π-Elektronen im Falle von Acetat.

Zu einem Resultat, welches vollkommen gegen eine direkte Cu-Cu-Wechselwirkung spricht, kommen Goodgame et al. [23]. Sie synthetisieren an Stelle des bisher verwendeten Kupferacetat-monohydrat das Tetramethylammoniumsalz des Komplexes, bei welchem das Kristallwasser durch ein Rhodanidion ersetzt ist. Daneben synthetisieren sie auch das analoge Formiat. Die Resultate der Röntgenstrukturanalyse sind in Fig. 4 dargestellt. Die Verfasser messen für den Formiat- und den Acetatkomplex die magnetische Suszeptibilität und finden dabei, dass die Wechselwirkung zwischen den beiden Kupferionen beim Formiatkomplex grösser ist als beim Acetatkomplex. Dies stimmt soweit gut überein mit andern Formiatkomplexen. Es erstaunt nun aber, dass die grössere Wechselwirkung dort zu finden ist, wo die beiden Kupferatome weiter voneinander entfernt sind. Beim Formiatkomplex beträgt der Cu-Cu-Abstand



Formiat Acetat

Fig. 4 Ausserhalb der Chelatringe sind die Distanzen zwischen den einzelnen Atomen in Å angegeben. Jeweils im linken Chelatring stehen die Distanzen zwischen den beiden Kupferatomen; im rechten Chelatring sind die Bindungswinkel in Grad angegeben.

2,716 Å, während er beim Acetatkomplex nur 2,643 Å beträgt. Die Differenz der beiden Distanzen ist grösser als die mögliche Fehlerbreite bei der Bestimmung, so dass der Cu-Cu-Abstand beim Formiatkomplex eindeutig grösser ist, d.h. dass die Wechselwirkung zwischen den beiden Kupferatomen in diesem Falle nicht von einer direkten Cu-Cu-Bindung herrühren kann, da sie sonst mit abnehmendem Cu-Cu-Abstand zunehmen müsste.

Deshalb lässt sich die Wechselwirkung in diesem Fall nur mit einem Brückenmechanismus erklären. Ebenfalls für einen Brückenmechanismus spricht die Tatsache, dass die Cu-Cu-Weglänge via Ligandbrücke beim Formiatkomplex kürzer ist als beim Acetatkomplex.

In einer weiteren Arbeit kommen Ewald & Sinn [24] bei einem anderen Gedankengang zu einem ähnlichen Schluss. Sie gehen davon aus, dass im vorliegenden Fall zwei ungepaarte d-Elektronen in Orbitalen, die sich nicht überlappen, einen Triplett-Zustand darstellen. Bringt man nun die beiden Orbitale zur Ueberlappung, so entsteht ein Singlett, da die beiden Elektronen gepaart werden. Wenn nun eine direkte Cu-Cu-Bindung vorliegt, müsste diese Wechselwirkung zunehmen bei abnehmender Cu-Cu-Distanz, d.h. wenn man den Komplex äusserem Druck aussetzt, müsste gleichzeitig die magnetische Suszeptibilität abnehmen. Da dies nicht zutrifft, schliessen Ewald & Sinn daraus, dass die Wechselwirkung zwischen den beiden Kupferatomen nicht auf einer direkten Bindung, sondern auf einem Brückenmechanismus beruht.

Wie aus den bisher erwähnten Arbeiten ersichtlich ist, stehen sich die Ansichten über die Deutung der Spektren von binuclearen Kupferkomplexen zum Teil diametral gegenüber. Es soll nun in der vorliegenden Arbeit versucht werden, Systeme zu finden, die erstens die erwähnte UV-Bande zeigen und zweitens nur eine der Möglichkeiten zur Deutung der Wechselwirkung zwischen den beiden Kupferatomen zulassen. Um dies er-

reichen zu können, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die betreffenden Liganden müssen binucleare Komplexe bilden können;
2. die beiden Zentralatome sollten womöglich koordinativ abgesättigt sein;
3. der Ligand und die beiden Zentralatome sollten so angeordnet sein, dass eine direkte Bindung ausgeschlossen werden kann.
4. Neben symmetrischen Liganden sollten auch unsymmetrische Liganden synthetisiert werden, da auf diese Weise im Falle des Kupferkomplexes vielleicht das mesomere Gleichgewicht zwischen Cu^{+} und Cu^{3+} stabilisiert werden kann. Man hätte sich dabei einen Ladungstransfer zwischen zwei Cu^{2+}-Ionen im angeregten Zustand vorzustellen.

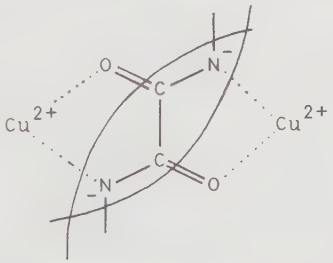
Als mögliche Liganden wurden deshalb Oxamidderivate synthetisiert, wobei auf beiden Seiten am Amidstickstoff eine oder mehrere Aminoäthyl-Einheiten addiert werden können, so dass man symmetrische und unsymmetrische Liganden erhält, die zwei Cu^{2+}-Ionen koordinativ vollständig absättigen können. Da nun aber Aussagen über die Wechselwirkung zwischen den beiden Kupferatomen schwierig sind, sollen in der vorliegenden Arbeit in erster Linie verschiedene Systeme mit binuclearen Komplexen daraufhin untersucht werden, in welchen pH-Bereichen welche mono- und binuclearen Komplexe in welchen Mengen vorliegen. Dabei ergeben sich auch bereits einige Anhaltspunkte über die Struktur der einzelnen Partikel, so dass man im Idealfall

Bedingungen erreichen kann, unter welchen fast ausschliesslich eine bestimmte binucleare Partikel vorliegt. Wenn dabei die beschriebene UV-Bande auftritt, soll versucht werden, durch Zugabe eines zweiten Metallions einen heterobinuclearen Mischkomplex zu erhalten. Dabei müsste, wenn eine Chargetransferbande vorliegt, im Falle von Cu^{2+} und Ni^{2+} die Wechselwirkung verschwinden, da die Redoxaktivität aufgehoben wäre.

2. Synthesen der Modellverbindungen

Unter Berücksichtigung der in Kapitel 1 aufgestellten Bedingungen wurden nun Liganden synthetisiert, deren Zwischenstufen zum Teil auch als Liganden in Frage kommen. Alle Liganden enthalten als Grundkörper dieselbe Oxamidstruktur (Fig. 5).

Fig. 5

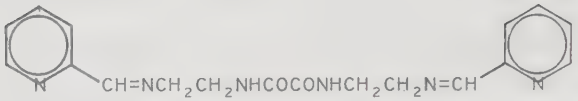


Da beide jeweils zusammengefassten Atomgruppierungen einzeln in einer Ebene liegen, liegt auch das ganze Strukturelement in einer Ebene, womit die dritte Bedingung erfüllt wäre.

Im Folgenden seien kurz einige mögliche Liganden und ihre Synthesen dargestellt.

I $H_2NCH_2CH_2NHCOCONHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$

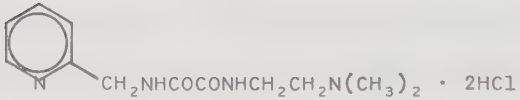
N,N'-Bis-2-aminoäthyl-oxamid

II 

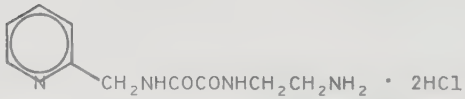
N,N'-Bis-[2-(2-picolylidenamino)-äthyl]-oxamid

III

N,N'-Bis-[2-(2-picolylamino)-äthyl]-oxamid (PAO)

IV 

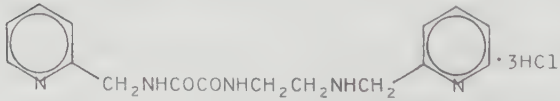
N-2-Picolyl-N'-2-(dimethylamino)-äthyl-oxamid (PDO)

V 

N-2-Picolyl-N'-2-aminoäthyl-oxamid (PO)

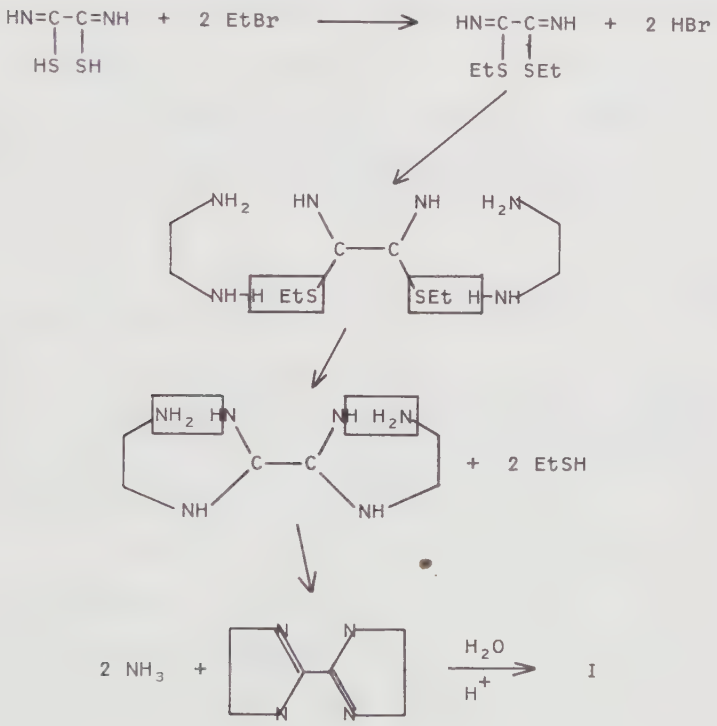
VI

N-2-Picolyl-N'-2-(2-picolylidenamino)-äthyl-oxamid

VII 

N-2-Picolyl-N'-2-(2-picolylamino)-äthyl-oxamid (PPO)

Der Ligand I kann auf zwei Wegen [25][26] hergestellt werden. Im vorliegenden Fall wurde die Methode nach Wang [26] verwendet, da sie bei kleinerem Zeitbedarf die grössere Ausbeute liefert.



II entsteht aus I durch Kondensation mit Pyridin-2-aldehyd. Durch anschliessende Hydrierung erhält man III (PAO).

IV und V liegt dasselbe Edukt I zugrunde. Es wurde allerdings zuerst versucht, den unsymmetrischen Liganden IV in einem Eintopfverfahren herzustellen. Dabei wurde der Oxal-

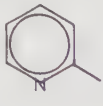
ester in Aethanol gelöst vorgelegt, die Lösung auf -20°C. gekühlt und unter Rühren genau ein Aequivalent 2-Picolylamin tropfenweise zugegeben. Danach erwärmte man auf Raumtemperatur und liess N,N-Dimethyläthylendiamin eintropfen. Es zeigte sich aber, dass sich nicht das unsymmetrische Bisamid allein, sondern nebeneinander die symmetrischen Picolyl- und Dimethyläthylendiamin-Derivate bildeten. Deshalb wurde die Synthese über zwei Stufen durchgeführt. In der ersten erhält man den Monoamidmonoester aus dem Diester [27].

Anschliessend lässt man die zweite Estergruppe mit N,N-Dimethyläthylendiamin oder mit Aethylendiamin reagieren, wobei sich IV, resp. V bildet. Man kann nun analog dem Syntheseweg I → II → III auch aus V Ligand VI und VII herstellen.

Im Weitern wurde auch versucht, PAO durch Kondensation von einem Oxalester mit zwei N-Picolyl-äthylendiamin (PEN) [28] zu synthetisieren. Man erhielt jedoch eine schlechte Ausbeute.

Von den Liganden I bis VII können nur II und III zwei Cu^{2+}-Ionen koordinativ absättigen, während I, IV und V mit zwei Cu^{2+}-Ionen nur je an drei Stellen, VI und VII bei einem Cu^{2+}-Ion an vier, beim zweiten an drei Stellen koordinieren können. Um weitere Liganden zu erhalten, die zwei Cu^{2+}-Ionen koordinativ fast oder ganz absättigen können, wurde versucht,

VIII und IX zu synthetisieren.

VIII 

N-2-(2-Picolylamino)-äthyl-N'-2-(dimethylamino)-äthyl-oxamid

IX

N,N'-Bis-[3-(2-picolylamino)-propyl]-oxamid

Bei VIII erhielt man nur ein amorphes Produkt, welches nicht kristallisiert werden konnte. IX sollte mit der Methode von Wang [26] dargestellt werden. Diese führte jedoch nicht zum Produkt, sondern man erhielt wieder die Edukte zurück. In diesem Falle würde wahrscheinlich die Methode von Griesser [25] zum Erfolg führen.

3. Auswertung am Computer

3.1. Allgemeines

Es gibt heute viele Methoden, Massenwirkungskonstanten von in Lösung vorliegenden Gleichgewichten zu berechnen. Sobald sich aber in einer Lösung mehrere Gleichgewichte überlagern, wird die Berechnung der entsprechenden Gleichgewichtskonstanten komplex und erfordert einen wesentlich grösseren

Rechenaufwand, so dass die dazu verwendeten Annäherungsverfahren heute meist in Verbindung mit einem Digitalcomputer angewandt werden. Mögliche Rechenmethoden stammen von Leden [29], Sillén [30] und Perrin [31]. Diese Methoden dürfen nun aber keinesfalls blind angewendet werden. In einer Arbeit, in welcher er sich mit verschiedenen Rechenverfahren kritisch auseinandersetzt und die erhaltenen Werte verschiedener Methoden miteinander vergleicht, stellt Bond [33] fest, dass die Konstanten für dieselben Gleichgewichte, wenn sie von verschiedenen Autoren bestimmt wurden, sehr stark voneinander abweichen. Die betreffenden Autoren erklären dies mit der Verwendung verschiedener Bedingungen, Techniken und Rechenmethoden. Bond zeigt nun aber in seiner Arbeit an Beispielen, indem er auf eine bestimmte Messreihe verschiedene Rechenverfahren anwendet, dass die Konstanten auch dann sehr stark voneinander abweichen. Zum ersten zeigt er u.a., dass 20 Punkte für die Berechnung von 6 Konstanten nicht genügen und dass der anhaftende Fehler recht gross ist, auch wenn die Daten gut reproduzierbar sind; zum zweiten zeigt er, dass man Lösungen erhalten kann, die mathematisch recht gut stimmen, trotzdem aber chemisch nicht vernünftig sind. Es empfielt sich deshalb, da keine Methode auf alle Systeme anwendbar ist, erstens die Rechenmethode sorgfältig auszuwählen und zweitens die Konstanten auf zwei Arten zu bestimmen, resp. zu kontrollieren.

Auch in der vorliegenden Arbeit trat der zweite Fall auf.

Aufgrund der Titrationskurven von PAO und der Kupfer-PAO-Komplexe wurden bestimmte Partikel, die wahrscheinlich schienen, postuliert und deren Bildungskonstanten abgeschätzt. Nach der Berechnung der Konstanten stimmten die experimentelle und die berechnete Titrationskurve zwar gut überein; wenn man aber mit diesen Konstanten die Konzentrationen der einzelnen Partikel berechnete, stimmte die gemessene Gesamtextinktion in keiner Weise mit der berechneten überein, so dass die Konstanten zum Teil auf anderem Wege berechnet werden mussten.

3.2. Auswertung der Titrationskurven

Für die mathematische Auswertung wurde das Programm VARIAT von Kaden & Zuberbühler [32][5][34] verwendet. Es erlaubt die Berechnung von Massenwirkungskonstanten von Partikeln der allgemeinen Zusammensetzung $M_aM'_bL_cL'_dH_z$ aus den entsprechenden Titrationskurven. Die geschätzten Konstanten werden solange variiert, bis die Quadratsumme QS der relativen, auf den Aequivalenzpunkt bezogenen Differenzen zwischen experimentellem und berechnetem Basenverbrauch zu einem Minimum wird. Die einzelnen Punkte einer Titrationskurve werden nun gewogen, indem die Massenwirkungskonstante einer bestimmten Partikel nur für diejenigen Kurvenpunkte desjenigen pH-Bereichs definiert wird, in welchem die entsprechende Partikel gebildet wird.

Das Hauptprogramm VARIAT variiert die eingegebenen ge-

schätzten Konstanten mittels Iterationsschritten automatisch. Zur wirklichen Berechnung sind allerdings eine Reihe Hilfsprogramme - ebenfalls von Kaden & Zuberbühler [32] - nötig: LIGAND, um den Basenverbrauch einer mehrbasischen Säure zu berechnen, QUADR und CUBIC, um die Wurzeln einer quadratischen, resp. kubischen Gleichung zu berechnen; NEWRAP berechnet zwei Variable nach dem Newton-Raphson-Verfahren und mit MATIN, NULL und SUB76 lassen sich vier Gleichungen mit vier Unbekannten mittels Matrixinversion berechnen.

Zusätzlich muss für jedes System eine spezielle Subroutine aufgestellt werden, in welcher die verschiedenen Partikel und deren Massenwirkungskonstanten formuliert werden müssen. Dies soll am Beispiel des Kupfer-PAO-Systemes gezeigt werden.

Die obigen Programme wurden in Fortran V für einen Digitalcomputer Univac 1108 der Firma Sandoz geschrieben. Es bot sich aber die Gelegenheit, u.a. auch die Rechnungen der vorliegenden Arbeit an einer PDP-9-Anlage des physikalisch-chemischen Institutes durchzuführen. Zu diesem Zweck mussten aber die Programme in Fortran IV umgeschrieben werden. Das Hauptprogramm VARIAT arbeitet jetzt so, dass die Konstanten nicht mehr automatisch variiert werden, sondern dass die Variation der Konstanten von Hand nach jedem Rechnungsdurchgang eingegeben wird. Man hat so auch den Vorteil, die genaue Berechnung der Konstanten so steuern zu können, dass man keine chemisch unvernünftigen Lösungen erhält. Die

Hilfsprogramme wie NEWRAP etc. wurden mit den Subroutinen, in welchen die Partikel definiert werden, zusammengefasst.

Es war eine Aufgabe dieser Arbeit, ein Programm zu schreiben, welches drei Gleichungen mit drei Unbekannten, wie z.B. bei Systemen mit heterobinuclearen Komplexen, berechnen kann. Dies wurde anhand des Cu-Ni-PAO-Systemes durchgeführt. Es durfte dabei das Programm MATIN nicht verwendet werden, da der Kernspeicher der PDP-9-Anlage zu klein ist.

3.2.1. Ligand PAO und Cu-PAO-System

Die Säuredissoziationskonstanten des vierbasischen Liganden PAO wurden mit den Programmen VARIAT und LIGAND berechnet. Da die berechneten Werte für pK_1 und pK_2 sinnlos waren, wurden sie - wie später beschrieben wird - nochmals auf spektrophotometrischem Wege bestimmt.

Bevor nun die Gleichungen für den Cu-PAO-Komplex hergeleitet werden, sollen die verwendeten Symbole kurz vorgestellt werden.

H_xL	Ligand mit x titrierbaren Protonen
M, WM	Konzentration an freiem Metallion
MLH_x	Konzentration einer Komplexpartikel
CL	Totalkonzentration an Ligand
CM	Totalkonzentration an Metallionen

CH	Totalkonzentration an titrierbaren Protonen
WK	Ionenprodukt des Wassers
OHB	Berechneter Basenverbrauch in ml
EQ	Aequivalenzpunkt (in ml NaOH)
S_i	Massenwirkungskonstanten bekannter Partikel
C_i	Geschätzte Massenwirkungskonstanten, die berechnet werden sollen
U_i	Konzentration einer einzelnen Partikel
TX, TY	Gleichgewichtsbeziehungen der Variablen X, resp. Y
T(1,1)	Gleichgewichtsbeziehungen des Komplexes, der aus 1 X und 1 Y gebildet ist
T(2,1)	Gleichgewichtsbeziehungen des Komplexes, der aus 2 X und 1 Y gebildet ist

Beim Aufstellen der Gleichungen geht man folgendermassen vor. Bekannt sind im vorliegenden Fall die Dissoziationsgleichgewichte des Liganden PAO.

$$S_1 = \frac{H \times H_5L}{H_6L} \quad (1) \qquad S_2 = \frac{H \times H_4L}{H_5L} \quad (2)$$

$$S_3 = \frac{H \times H_3L}{H_4L} \quad (3) \qquad S_4 = \frac{H \times H_2L}{H_3L} \quad (4)$$

Wie man sieht, besitzt der Ligand sechs saure Protonen, wovon aber beim freien Liganden nur vier titrierbar sind. Die letzten beiden Protonen werden erst durch die Komplexbildung titrierbar. Wenn nun eine Komplexpartikel aus einem Metallion und einer Ligandpartikel gebildet werden soll,

muss man darauf achten, dass man dazu eine Ligandpartikel auswählt, die im pH-Bereich, in dem der Komplex gebildet wird, in fassbaren Mengen vorliegt. Es wäre also offensichtlich sinnlos, mit H_6L oder H_5L einen Komplex bilden zu wollen, da H_6L und H_5L starke Säuren sind und somit gar nicht vorliegen. Im Falle des Cu-PAO-Systems wurden folgende Komplexpartikel postuliert: M_2LH_2, M_2L, MLH_2, MLH und ML. Die dazugehörenden Bildungskonstanten sind wie folgt definiert.

$$2\ M + H_4L \overset{C_1}{\rightleftharpoons} M_2LH_2 + 2\ H \qquad C_1 = \frac{M_2LH_2 \times H^2}{M^2 \times H_4L} \qquad (5)$$

$$M_2LH_2 \overset{C_2}{\rightleftharpoons} M_2L + 2\ H \qquad C_2 = \frac{M_2L \times H^2}{M_2LH_2} \qquad (6)$$

$$M_2L + H_4L \overset{C_3}{\rightleftharpoons} 2\ MLH_2 \qquad C_3 = \frac{MLH_2^2}{M_2L \times H_4L} \qquad (7)$$

$$M_2L + H_2L \overset{C_4}{\rightleftharpoons} 2\ MLH \qquad C_4 = \frac{MLH^2}{M_2L \times H_2L} \qquad (8)$$

$$MLH \overset{C_5}{\rightleftharpoons} ML + H \qquad C_5 = \frac{ML \times H}{MLH} \qquad (9)$$

Durch Umrechnen der Gleichungen (1) - (9) lassen sich die entsprechenden Partikelkonzentrationen ausrechnen. Zudem muss man die Partikel H_2L in Gleichung (8) durch H_4L ausdrücken, da im Programm nur eine einzige Ligandpartikel als Variable vorkommen darf.

$$H_6L = \frac{H_4L \times H^2}{S_1 \times S_2} \quad (10) \qquad H_5L = \frac{H_4L \times H}{S_2} \quad (11)$$

$$H_3L = \frac{H_4L \times S_3}{H} \quad (12) \qquad H_2L = \frac{H_4L \times S_3 \times S_4}{H^2} \quad (13)$$

$$M_2LH_2 = \frac{M^2 \times H_4L \times C_1}{H^2} \quad (14)$$

$$M_2L = \frac{M^2 \times H_4L \times C_1 \times C_2}{H^4} \quad (15)$$

$$MLH_2 = \frac{M \times H_4L \times \sqrt{C_1 \times C_2 \times C_3}}{H^2} \quad (16)$$

$$MLH = \frac{M \times H_4L \times \sqrt{S_3 \times S_4 \times C_1 \times C_2 \times C_4}}{H^3} \quad (17)$$

$$ML = \frac{M \times H_4L \times C_5 \times \sqrt{S_3 \times S_4 \times C_1 \times C_2 \times C_4}}{H^4} \quad (18)$$

Die Gleichungen füe die Totalkonzentrationen von Metallionen, Ligand und titrierbaren Protonen lauten:

$$CL = H_6L + H_5L + H_4L + H_3L + H_2L + M_2LH_2 + M_2L + MLH_2 + MLH + ML \quad (19)$$

$$CM = M + 2\,M_2LH_2 + 2\,M_2L + MLH_2 + MLH + ML \quad (20)$$

$$CH = 6\,H_6L + 5\,H_5L + 4\,H_4L + 3\,H_3L + 2\,H_2L + 2\,M_2LH_2 + 2\,MLH_2 + MLH + H - WK/H \quad (21)$$

Durch Einsetzen von (11) - (18) erhält man:

$$CL = H_4L \times \left(\frac{H^2}{S_1 \times S_2} + \frac{H}{S_2} + 1 + \frac{S_3}{H} + \frac{S_3 \times S_4}{H^2} \right) + M^2 \times$$

$$H_4L \times \left(\frac{C_1}{H^2} + \frac{C_1 \times C_2}{H^4} \right) + M \times H_4L \times \left(\frac{\sqrt{C_1 \times C_2 \times C_3}}{H^2} \right.$$

$$+ \frac{\sqrt{S_3 \times S_4 \times C_1 \times C_2 \times C_4}}{H^3} +$$

$$\left. \frac{C_5 \times \sqrt{S_3 \times S_4 \times C_1 \times C_2 \times C_4}}{H^4} \right) \qquad (22)$$

$$CM = M + 2 \times M^2 \times H_4L \times (.....) + M \times H_4L \times (.....) \qquad (23)$$

$$CH = H_4L \times \left(\frac{6 \times H^2}{S_1 \times S_2} + \frac{5 \times H}{S_2} + 4 + \frac{3 \times S_3}{H} + \frac{2 \times S_3 \times S_4}{H^2} \right)$$

$$+ \frac{2 \times M^2 \times H_4L \times C_1}{H^2} + M \times H_4L \times \left(\frac{2 \times \sqrt{C_1 \times C_2 \times C_3}}{H^2} \right.$$

$$\left. + \frac{\sqrt{S_3 \times S_4 \times C_1 \times C_2 \times C_4}}{H^3} \right) + H - WK/H \qquad (24)$$

Zur Vereinfachung führt man jetzt die oben erwähnten Grössen T(X,Y) in die Gleichungen (22) - (24) ein und erhält dann:

$$CL = H_4L \times TY + M^2 \times H_4L \times T(2,1) + M \times H_4L \times T(1,1) \qquad (25)$$

$$CM = M + 2 \times M^2 \times H_4L \times T(2,1) + M \times H_4L \times T(1,1) \qquad (26)$$

und als letzte notwendige Beziehung:

$$OHB = \left(1 - \frac{CH}{6 \times CL} \right) \times EQ \qquad (27)$$

Mit diesen Angaben lassen sich die Titrationskurven des Cu-PAO-Systems berechnen. Die genauen Programme und die Eingabevorschrift der Daten sind aus [32] ersichtlich.

3.2.2. Ni-PAO-System

Das Ni-PAO-System ist leicht auszuwerten, da Ni^{2+} mit nur mononucleare Komplexe bildet. Das System kann daher mit einer einfachen quadratischen Gleichung berechnet werden. Die vorliegenden Gleichgewichte lauten:

$$M + H_4L \overset{C_1}{\rightleftharpoons} MLH_2 + 2\,H \qquad C_1 = \frac{MLH_2 \times H^2}{M \times H_4L} \qquad (28)$$

$$MLH_2 \overset{C_2}{\rightleftharpoons} MLH + H \qquad C_2 = \frac{MLH \times H}{MLH_2} \qquad (29)$$

$$MLH \overset{C_3}{\rightleftharpoons} ML + H \qquad C_3 = \frac{ML \times H}{MLH} \qquad (30)$$

3.2.3. Cu-Ni-PAO-System

In diesem Fall liegen nun heterobinucleare Partikel vor. Für dieses System musste deshalb ein neues Programm geschaffen werden, da MATIN für den verwendeten Kernspeicher zu gross ist. Zuerst sollen nun die Beziehungen und Gleichgewichte dieses Systems hergeleitet und anschliessend das Programm detailliert besprochen werden.

Da jetzt zwei verschiedene Sorten Metallionen nebeneinander vorliegen, werden sie mit M und MA bezeichnet. Diese Unterscheidung gilt analog für die weitern Ausdrücke, in denen ein Metallion vorkommt. Weiter sollen nun die Beziehungen und Gleichungen analog Cu-PAO aufgestellt werden. Die Säurekonstanten von PAO (S_1 - S_4) sowie die entsprechenden Komplexbildungskonstanten von Cu-PAO und Ni-PAO, die jetzt mit S_5 - S_9 resp. S_{10} - S_{12} bezeichnet werden, sind bekannt. Dazu kommen folgende neue Gleichgewichte:

$CuLH + Ni \overset{C_1}{\rightleftharpoons} CuNiL + H$; dies ist gleichbedeutend mit

$$MLH + MA \overset{C_1}{\rightleftharpoons} MMAL + H \qquad C_1 = \frac{MMAL \times H}{MLH \times MA} \qquad (31)$$

$$MMAL + H_2O \overset{C_2}{\rightleftharpoons} MMALOH + H \qquad C_2 = \frac{MMALOH \times H}{MMAL} \qquad (32)$$

Die bisherigen Totalkonzentrationen und T-Werte werden übernommen und um MMAL und MMALOH erweitert.

PROGRAM SUB151

```
SUBROUTINE SUB
KOMPLEXE MIT 2 VERSCHIEDENEN METALLEN (RESP LIGANDEN) UND 1 LIGAND
                                        (RESP METALL)
CU-NI-PAO
UP BUXTORF     FUENF      CU2LH2,CU2L,CULH2,CULH,CUL,NILH2,NILH,NIL,
                          CUNIL,CUNILOH
S(5) BIS S(9) SIEHE PROGRAMM NR 2, RESP SUB107
S(10) BIS S(12) SIEHE PROGRAMM NR 3, RESP SUB101
C(1)=CUNIL*HA/(CULH*NI)              C(2)=CUNILOH*HA/CUNIL
LIGAND H6L  (S(1),S(2),S(3),S(4))
X=CU,XA=NI,Y=H4L
COMMON C,S,U,HA,CM,CMA,CL,CLA,EQ,MI,ND,WK,OHB,NKO
```

```
      DOUBLE PRECISION C(20),S(20),U(20),HA
      ND=1
 9004 TA=1.
      TB=1.
      TC=HA*HA/(S(1)*S(2))+HA/S(2)+1.+S(3)/HA+S(3)*S(4)/(HA*HA)
      TAC=SQRT(S(5)*S(6)*S(7))/(HA*HA)+SQRT(S(3)*S(4)*S(5)*S(6)*S(8))/(H
     1A**3)+S(9)*SQRT(S(3)*S(4)*S(5)*S(6)*S(8))/(HA**4)
      TA2C=S(5)/(HA*HA)+S(5)*S(6)/(HA**4)
      TBC=S(10)/(HA*HA)+S(10)*S(11)/(HA**3)+S(10)*S(11)*S(12)/(HA**4)
      TABC=C(1)*SQRT(S(3)*S(4)*S(5)*S(6)*S(8))/(HA**4)+C(1)*C(2)*SQRT(S(
     13)*S(4)*S(5)*S(6)*S(8))/(HA**5)
      PH=-ALOG10(HA)
      KONT=1
   27 DEX=0.
      DEXA=0.
      DEY=0.
      IND=0
      XMAX=CM
      XAMAX=CMA
      YMAX=CL
      GO TO (1,2),MI
    1 X=XMAX
      XA=XAMAX
      Y=YMAX
      KON=-1
      MI=2
    2 YB=TC*Y+TAC*X*Y+TA2C*X*X*Y+TBC*XA*Y+TABC*X*XA*Y
      FAX=-TAC*Y-2.*TA2C*X*Y-TABC*XA*Y
      FAXA=-TBC*Y-TABC*X*Y
      FAY=-TC-TAC*X-TA2C*X*X-TBC*XA-TABC*X*XA
      FA=YMAX-YB
      IF (KON) 3,4,3
    3 XB=TA*X+TAC*X*Y+2.*TA2C*X*X*Y+TABC*X*XA*Y
      FX=-TA-TAC*Y-4.*TA2C*X*Y-TABC*XA*Y
      FXA=-TABC*X*Y
      FY=-TAC*X-2.*TA2C*X*X-TABC*X*XA
      F=XMAX-XB
    4 IF (KON) 5,6,7
    5 DYXXA=TC*Y-TA*X-TB*XA-TA2C*X*X*Y-TABC*X*XA*Y
      GX=TA+2.*TA2C*X*Y+TABC*XA*Y
      GXA=TB+TABC*X*Y
      GY=-TC+TA2C*X*X+TABC*X*XA
      G=YMAX-XMAX-XAMAX-DYXXA
      GO TO 8
    6 XAB=TB*XA+TBC*XA*Y+TABC*X*XA*Y
      FX=-TABC*XA*Y
      FXA=-TB-TBC*Y-TABC*X*Y
      FY=-TBC*XA-TABC*X*XA
      F=XAMAX-XAB
      DYX=TC*Y-TA*X-TA2C*X*X*Y+TBC*XA*Y
      GX=TA+2.*TA2C*X*Y
      GXA=-TBC*Y
      GY=-TC+TA2C*X*X-TBC*XA
      G=YMAX-XMAX-DYX
      GO TO 8
    7 DYXA=TC*Y-TB*XA+TAC*X*Y+TA2C*X*X*Y
      GX=-TAC*Y-2.*TA2C*X*Y
```

```
      GXA=TB
      GY=-TC-TAC*X-TA2C*X*X
      G=YMAX-XAMAX-DYXA
    8 CONTINUE
      DEL=FAX*FXA*GY+GX*FAXA*FY+FX*GXA*FAY-GX*FXA*FAY-FAX*GXA*FY-FX*FAXA
     1*GY
      DEX=(-FA*FXA*GY-G*FAXA*FY-F*GXA*FAY+G*FXA*FAY+FA*GXA*FY+F*FAXA*GY)
     1/DEL
      DEXA=(-FAX*F*GY-GX*FA*FY-FX*G*FAY+GX*F*FAY+FAX*G*FY+FX*FA*GY)/DEL
      DEY=(-FAX*FXA*G-GX*FAXA*F-FX*GXA*FA+GX*FXA*FA+FAX*GXA*F+FX*FAXA*G)
     1/DEL
      X=X+DEX
      XA=XA+DEXA
      Y=Y+DEY
      IND=IND+1
      IF (IND-50) 35,14,14
   35 IF (X) 15,15,16
   15 X=(X-DEX)/2.
      GO TO 2
   16 IF (XMAX-X) 17,118,118
   17 X=(X-DEX+XMAX)/2.
      GO TO 2
  118 IF (XA) 119,119,120
  119 XA=(XA-DEXA)/2.
      GO TO 2
  120 IF (XAMAX-XA) 121,18,18
  121 XA=(XA-DEXA+XAMAX)/2.
      GO TO 2
   18 IF (Y) 19,19,20
   19 Y=(Y-DEY)/2.
      GO TO 2
   20 IF (YMAX-Y) 21,22,22
   21 Y=(Y-DEY+YMAX)/2.
      GO TO 2
   22 FAQA=FA/YMAX
      FAQB=ABS(FAQA)
      IF (FAQB-0.00001) 123,123,2
  123 IF (KON) 131,132,133
  131 FQA=F/XMAX
      FQB=ABS(FQA)
      IF (FQB-0.00001) 134,134,2
  134 GQA=G/(XMAX+XAMAX)
      GQB=ABS(GQA)
      IF (GQB-0.00001) 24,24,2
  132 FQA=F/XAMAX
      FQB=ABS(FQA)
      IF (FQB-0.00001) 135,135,2
  135 GQA=G/XMAX
      GQB=ABS(GQA)
      IF (GQB-0.00001) 24,24,2
  133 FQA=F/XMAX
      FQB=ABS(FQA)
      IF (FQB-0.00001) 136,136,2
  136 GQA=G/XAMAX
      GQB=ABS(GQA)
      IF (GQB-0.00001) 24,24,2
   14 IF (KON) 25,26,28
```

```
  25 IF (KONT-3) 30,31,31
  30 KON=0
     GO TO 34
  26 IF (KONT-3) 32,31,31
  32 KON=1
     GO TO 34
  28 IF (KONT-3) 33,31,31
  33 KON=-1
  34 KONT=KONT+1
     X=XMAX
     XA=XAMAX
     Y=YMAX
     GO TO 27
  31 PRINT 29,X,XA,Y
  29 FORMAT (37H *FEHLER*  RECHNUNG KONVERGIERT NICHT,3(5X,D10.3))
     PRINT 1001,PH
1001 FORMAT (1H+,110X,5HPH = ,F6.3)
     X=XMAX
     XA=XAMAX
     Y=YMAX
  24 CONTINUE
     ND=31
     WM=X
     WMA=XA
     H4L=Y
     CH=H4L*(6.*HA*HA/(S(1)*S(2))+5.*HA/S(2)+4.+3.*S(3)/HA+2.*S(3)*S(4)
    1/(HA*HA))+2.*WM*WM*H4L*S(5)/(HA*HA)+WM*H4L*(2.*SQRT(S(5)*S(6)*S(7)
    2)/(HA*HA)+SQRT(S(3)*S(4)*S(5)*S(6)*S(8))/(HA**3))+WMA*H4L*(2.*S(10
    3)/(HA*HA)+S(10)*S(11)/(HA**3))-WM*WMA*H4L*C(1)*C(2)*SQRT(S(3)*S(4)
    4*S(5)*S(6)*S(8))/(HA**5)+1.099*HA-WK/(1.099*HA)
     OHB=(1.-CH/(6.*CL))*EQ
     IF (ND-30) 9000,9000,9001
9001 U(1)=WM
     U(2)=WMA
     U(3)=H4L*HA*HA/(S(1)*S(2))
     U(4)=H4L*HA/S(2)
     U(5)=H4L
     U(6)=U(5)*S(3)/HA
     U(7)=U(6)*S(4)/HA
     U(8)=WM*WM*U(5)*S(5)/(HA*HA)
     U(9)=U(8)*S(6)/(HA*HA)
     U(10)=SQRT(U(9)*U(5)*S(7))
     U(11)=SQRT(U(9)*U(7)*S(8))
     U(12)=U(11)*S(9)/HA
     U(13)=WMA*U(5)*S(10)/(HA*HA)
     U(14)=U(13)*S(11)/HA
     U(15)=U(14)*S(12)/HA
     U(16)=WMA*U(11)*C(1)/HA
     U(17)=U(16)*C(2)/HA
9000 RETURN
     END
```

Die drei Variablen sind X, XA und Y. Im vorliegenden Fall gilt X = Cu^{2+}, XA = Ni^{2+} und Y = H_4L. TA, TB und TC geben die Gleichgewichtsbeziehungen der einzelnen Spezies wieder, wobei TA und TB für Cu^{2+} und Ni^{2+} den Wert 1 hat. TC gibt die Dissoziationsgleichgewichte von PAO wieder und ist identisch mit TY des Cu-PAO-Systems. Wenn man die Totalkonzentrationen im vorliegenden Fall ausrechnen will, erhält man die Beziehungen:

$$CL = H_6L + H_5L + H_4L + H_3L + H_2L + M_2LH_2 + M_2L + MLH_2 + MLH + ML + MALH_2 + MALH + MAL + MMAL + MMALOH \quad (33)$$

$$CM = M + 2\,M_2LH_2 + 2\,M_2L + MLH_2 + MLH + ML + MMAL + MMALOH \quad (34)$$

$$CMA = MA + MALH_2 + MALH + MAL + MMAL + MMALOH \quad (35)$$

$$CH = 6\,H_6L + 5\,H_5L + 4\,H_4L + 3\,H_3L + 2\,H_2L + 2\,M_2LH_2 + 2\,MLH_2 + MLH + 2\,MALH_2 + MALH - MMALOH + H - WK/H \quad (36)$$

Man kann nun analog dem Cu-PAO-System weiterfahren unter Einsetzen der verschiedenen T-Werte, die folgendermassen definiert sind:

TAC = Gleichgewichtsbeziehungen des 1:1-Komplexes aus X und Y

TA2C = Gleichgewichtsbeziehungen des 2:1-Komplexes aus X und Y

TBC = Gleichgewichtsbeziehungen des 1:1-Komplexes aus XA und Y

TABC = Gleichgewichtsbeziehungen des 1:1:1-Komplexes aus X, XA und Y

Daraus ist ersichtlich, dass TAC und TA2C den Werten für T(1,1)

und T(2,1) im Cu-PAO-System und TBC dem Wert T(1,1) im Ni-PAO-System entsprechen. Es muss also nur noch die Gleichung für TABC neu aufgestellt werden; diese lässt sich aus Gleichung (33) ableiten.

$$CL = H_4L \times TC + M \times H_4L \times TAC + M^2 \times H_4L \times TA2C + MA \times H_4L \times TBC + M \times MA \times H_4L \times \left(\frac{C_1 \times \sqrt{S_3 \times S_4 \times S_5 \times S_6 \times S_8}}{H^4} + \frac{C_1 \times C_2 \times \sqrt{S_3 \times S_4 \times S_5 \times S_6 \times S_8}}{H^5} \right) \quad (37)$$

Daraus folgt

$$TABC = \frac{C_1 \times \sqrt{S_3 \times S_4 \times S_5 \times S_6 \times S_8}}{H^4} + \frac{C_1 \times C_2 \times \sqrt{S_3 \times S_4 \times S_5 \times S_6 \times S_8}}{H^5} \quad (38)$$

Als nächster Schritt werden im Programmablauf die Indices gesetzt, bevor man bei Statement Nr. 2 zu einer Gruppe von Ausdrücken kommt. YB ist die berechnete Totalkonzentration der Spezies Y. FAX, FAXA und FAY sind die partiellen Differentiale nach X, XA und Y von YB. Dasselbe gilt in analoger Weise für XB und XAB. DYXXA steht für YB - XB - XAB, wobei GX, GXA und GY wieder die partiellen Differentiale darstellen. Analog steht DYX für YB - XB und DYXA für YB - XAB. Die anschliessenden Grössen DEX, DEXA und DEY stellen drei Lösungen der folgenden Determinante dar:

$$\begin{vmatrix} FAX & FAXA & FAY \\ FX & FXA & FY \\ GX & GXA & GY \end{vmatrix}$$

Nach diesen Rechnungen werden die Resultate daraufhin kontrolliert, ob sie in der erlaubten Fehlerbreite liegen. Wenn dies zutrifft, wird zuerst der Basenverbrauch und danach die Konzentration jeder einzelnen Partikel in diesem Kurvenpunkt ausgerechnet. Dabei muss man darauf achten, dass die H^+-Konzentration im Programm mit HA bezeichnet wird. Auch die Metallkontentration wird im Programm nicht wie in den Erklärungen mit M, sondern mit WM bezeichnet, da WM eine REAL-Grösse ist und der Ausdruck für die Metallkonzentration deshalb nicht mit einem Buchstaben zwischen I und N beginnen darf.

3.2.4. Co-PAO-System

Das Co-PAO-System ist wie das Ni-PAO-System leicht auszuwerten, da Co^{2+} mit PAO keine binuclearen Komplexe bildet, sondern nur MLH_3, MLH_2, MLH und ML. Die entsprechenden Gleichungen lauten also:

$$M + H_4L \overset{C_1}{\rightleftharpoons} MLH_3 + H \qquad C_1 = \frac{MLH_3 \times H}{M \times H_4L} \qquad (39)$$

$$MLH_3 \overset{C_2}{\rightleftharpoons} MLH_2 + H \qquad C_2 = \frac{MLH_2 \times H}{MLH_3} \qquad (40)$$

$$MLH_2 \overset{C_3}{\rightleftharpoons} MLH + H \qquad C_3 = \frac{MLH \times H}{MLH_2} \qquad (41)$$

$$MLH \overset{C_4}{\rightleftharpoons} ML + H \qquad C_4 = \frac{ML \times H}{MLH} \qquad (42)$$

3.2.5. Ligand PDO

Die Dissoziationskonstanten dieses zweiten Liganden wurden ebenfalls mit dem Programm LIGAND am Computer ausgewertet. Die Auswertung war problemlos.

3.3. Auswertung der Spektren

Zur Auswertung wurde ein zweites Programm SPANA von Kaden & Zuberbühler [32] verwendet. Es berechnet aus Extinktionsmessungen die molaren Extinktionskoeffizienten ε_i der einzelnen Partikeln, die nebeneinander in fassbaren Mengen vorliegen. Es können dieselben Unterprogramme verwendet werden, die für VARIAT nötig sind.

4. Resultate und Diskussion

4.1. Ligand PAO

Wie in der Problemstellung gesagt wurde, sollen in dieser Arbeit binucleare Komplexe mit potentiometrischen und spektrophotometrischen Methoden untersucht werden im Hinblick auf

ihre stöchiometrische Zusammensetzung und ihre Struktur. Nachdem zuerst die Titrationskurven des Cu^{2+}-Komplexes von PAO aufgenommen worden waren, zeigten sich bei deren Auswertung am Computer unerwartete Schwierigkeiten, so dass man sich hauptsächlich auf die Untersuchung der verschiedenen Komplexe des Liganden PAO beschränkte und die andern drei Liganden nur zu Vergleichszwecken qualitativer Art heranzog.

Das Tetrammoniumion von PAO, H_6L^{4+}, kann als sechsprotonige Säure betrachtet werden, wobei beim freien Liganden aber nur die vier Ammoniumprotonen titrierbar sind, während die beiden Amidprotonen erst bei der Bildung eines Komplexes titriert werden können. Die Titrationskurve von PAO zeigt zwei pH-Sprünge, die je zwei Protonen entsprechen. Am Computer wurden für die vier Säuredissoziationskonstanten folgende Werte errechnet:

$pK_1 = -5.262$ $\quad$ $pK_2 = -4.399$

$pK_3 = 6.831$ $\quad$ $pK_4 = 7.789$

Die beiden Werte für pK_1 und pK_2 dürfen aber nicht einfach als richtig angenommen werden; auf Grund dieser Werte darf man lediglich sagen, dass die beiden Pyridinprotonen, die zuerst abdissoziieren, stark sauer sind. Zudem ist zu beachten, dass der Ligand symmetrisch ist und dass die beiden Pyridinringe so weit voneinander entfernt sind, dass sie sich nicht gegenseitig beeinflussen sollten. Es ist deshalb nicht einzusehen, weshalb pK_1 und pK_2 nicht denselben Wert haben sollen. Um dies abzu-

klären, wurden pK_1 und pK_2 auf spektrophotometrischem Wege nochmals bestimmt. Aus der Titrationskurve von PAO ersieht man, dass bei pH 5 das Gleichgewicht

$$H_6L \xrightleftharpoons{K_1 \times K_2} H_4L + 2\ H^+$$

vollkommen auf der rechten Seite liegt, dass aber andererseits das Gleichgewicht $H_4L \rightleftharpoons H_3L + H^+$ beim gleichen pH noch auf der linken Seite liegt. Für die Bestimmung der beiden pK-Werte vergleicht man daher zwei Ligandlösungen von gleicher Konzentration, wobei bei der Referenzlösung der pH bei 5 konstant gehalten und bei der Messlösung der pH von 3,0 bis 0,3 variiert wird. Wenn man nun die Extinktionswerte gegen die pH-Werte der Messlösungen aufträgt, erhält man das Bild einer Titrationskurve, bei der man aus dem Wendepunkt die pK-Werte ablesen kann. Man erhält dabei

$$pK_1 = pK_2 = 1{,}55.$$

4.2. Gleichgewichte des Cu-PAO-Systems

Man muss sowohl vom Liganden allein als auch von den verschiedenen Komplexen die Massenwirkungskonstanten möglichst genau kennen, da sehr genaue Verteilungskurven Voraussetzung sind, um später über die Eigenschaften und Strukturen der verschiedenen Komplexpartikel irgendwelche Aussagen machen zu können. Deshalb werden nun im Folgenden die Systeme der verschiedenen Metallionenkomplexe untersucht.

Als erstes ist das Cu-PAO-System untersucht worden. Um vor Beginn der Computerauswertung einen Begriff von diesem System zu bekommen, vergleicht man, da für die Auswertung verschiedene Gleichgewichte postuliert werden müssen, die Titrationskurven (Fig. 6) des Cu-PAO-Systems miteinander. Dabei werden als X:Y-Kurven diejenigen bezeichnet, bei denen die Konzentrationen von Metallion und Ligand im Verhältnis X:Y zueinander stehen.

Aus der 1,8:1-Kurve ist ersichtlich, dass bei pH 5 die Partikel M_2L praktisch vollständig ausgebildet sein muss, während die 1:1-Kurve zeigt, dass beim gleichen pH die Partikel MLH_2 ausgebildet ist. In stark alkalischem Milieu bei pH 11 kommen die 1,8:1- und die 1:1-Kurve miteinander zur Deckung, was bedeutet, dass bei beiden Metall-Ligand-Verhältnissen alle sechs Protonen titriert werden. Auf Grund dieser Tatsachen lassen sich also die Partikel M_2L, MLH_2, MLH und ML in folgenden Gleichgewichten postulieren.

$$M + H_4L \rightleftharpoons MLH_2 + 2\,H \qquad (43)$$

$$MLH_2 \rightleftharpoons MLH + H \qquad (44)$$

$$MLH \rightleftharpoons ML + H \qquad (45)$$

$$M + MLH_2 \rightleftharpoons M_2L + 2\,H \qquad (46)$$

Die mit diesen Gleichgewichten berechnete Kurve stimmt für pH = 5 gut mit der experimentellen Kurve überein; bei kleineren pH-Werten verläuft die berechnete Kurve aber flacher als die experimentelle. Diese Differenz lässt sich trotz Variieren der verschiedenen Konstanten nicht beheben. In-

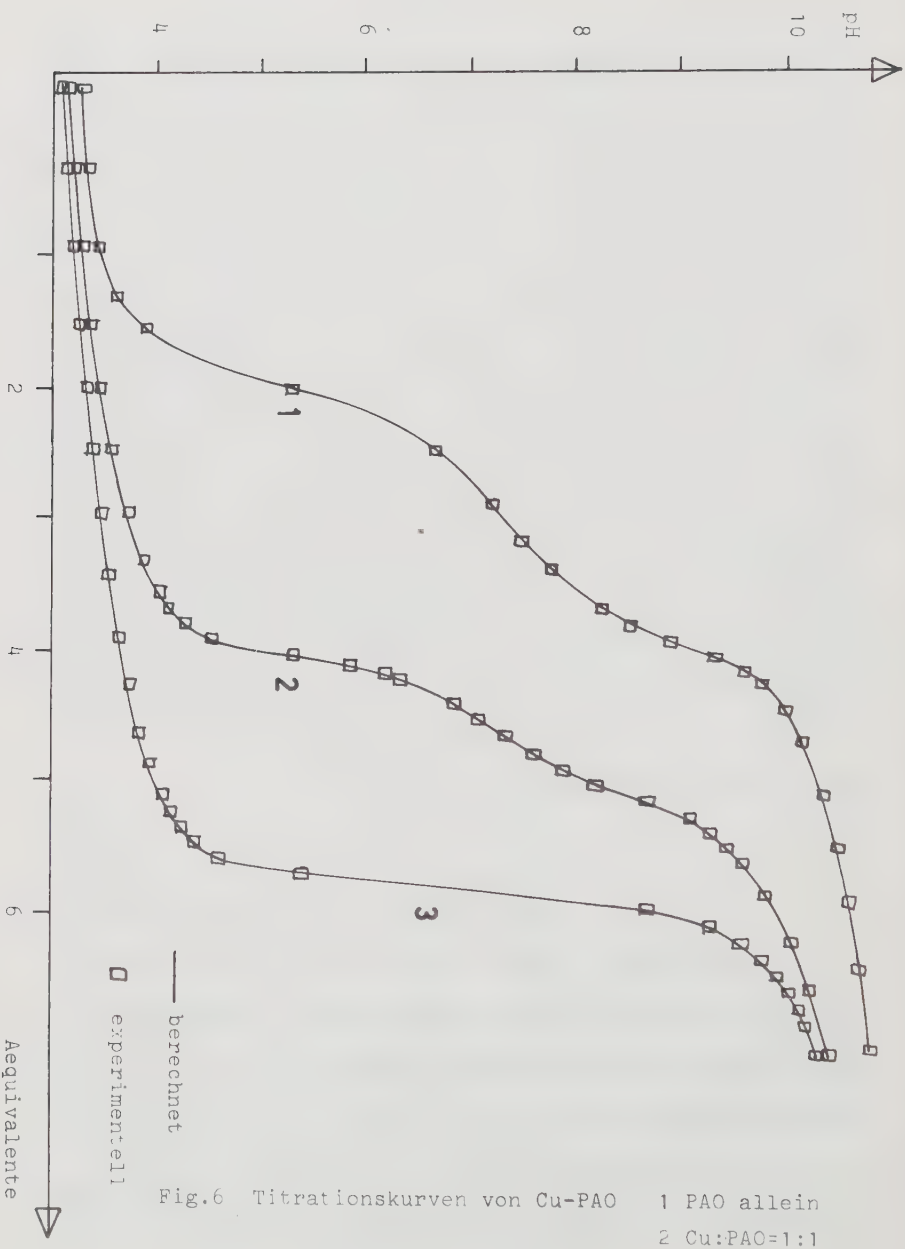


Fig.6 Titrationskurven von Cu-PAO 1 PAO allein
2 Cu:PAO=1:1
3 Cu:PAO=1,8:1

folgedessen wurde eine zusätzliche, stärker protonierte Partikel MLH_3 eingeführt, so dass die ersten Gleichgewichte jetzt folgendermassen lauten:

$$M + H_4L \rightleftharpoons MLH_3 + H \qquad (47)$$

$$MLH_3 \rightleftharpoons MLH_2 + H \qquad (48)$$

Die Einführung dieser weitern Partikel vermag zwar den Fehler deutlich zu verkleinern, aber nicht grundsätzlich zu beheben. Immerhin wird der Fehler so klein, dass sich die Resultate in den erlaubten Fehlerbreiten bewegen. Die Titrationskurven des Cu-PAO-Systems scheinen somit auf vernünftige Art erklärbar.

Wenn man aber die Resultate genauer betrachtet, erscheint einem der relativ grosse Prozentsatz an freien Cu^{2+}-Ionen, welcher bei pH 3,5 noch vorliegen soll, merkwürdig. Vorallem erstaunt die Tatsache, dass auch bei der 1:1-Kurve nur ganz geringe Mengen an MLH vorliegen sollen.

Dass nun die oben berechneten Massenwirkungskonstanten mathematisch zwar gut, chemisch aber nicht sinnvoll sind, zeigt sich im Folgenden. Neben den Titrationskurven wurden bei gleichen Bedingungen, d.h. bei gleichen Totalkonzentrationen, bei gleichem Metall-Ligand-Verhältnis und bei gleicher Ionenstärke die pH-Abhängigkeit des Cu-PAO-Systems spektrophotometrisch verfolgt. Wenn man die oben erhaltenen Werte der Massenwirkungskonstanten auf die Spektren anwendet, erhält man grosse und grundsätzliche Unterschiede zwischen den experimentellen und den berechneten Extinktionswerten. Da gemäss Ver-

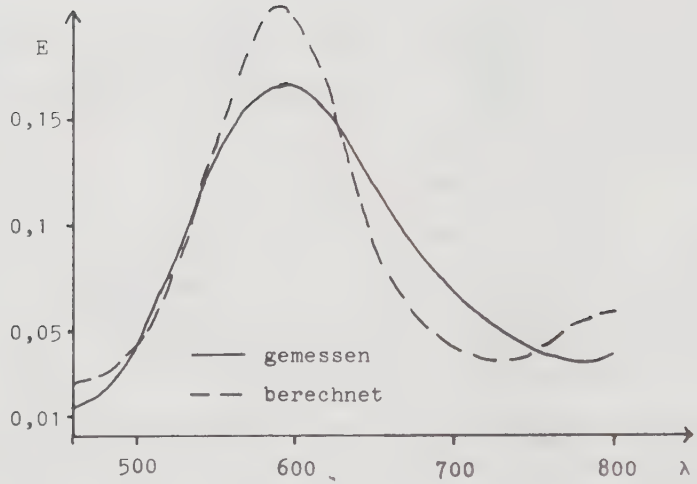


Fig.7 Spektrum des Cu-PAO-Systems, gemessen und mit den falschen Konstanten berechnet

teilungskurve bei pH 3,5 noch verhältnismässig wenig an Komplexpartikeln vorliegen soll, wird für diese pH-Werte auch eine relativ kleine Extinktion berechnet. Im Gegensatz dazu sind aber die experimentell gemessenen Extinktionswerte deutlich grösser. Dies lässt sich nur damit erklären, dass eben die Komplexbildungskonstanten zu Beginn der Rechnung falsch definiert worden sind.

Hier zeigt sich die grosse Gefahr, falsche Resultate zu erhalten, wenn man bei der Auswertung von Systemen wie das vorliegende nur eine einzige Methode verwendet, obwohl im hier beschriebenen Fall die einzelnen Messpunkte gewogen wurden, wie dies in Kapitel 3.1. erwähnt wurde. Denn es ist möglich, mit fünf Parametern, die man hier in Form der fünf postulier-

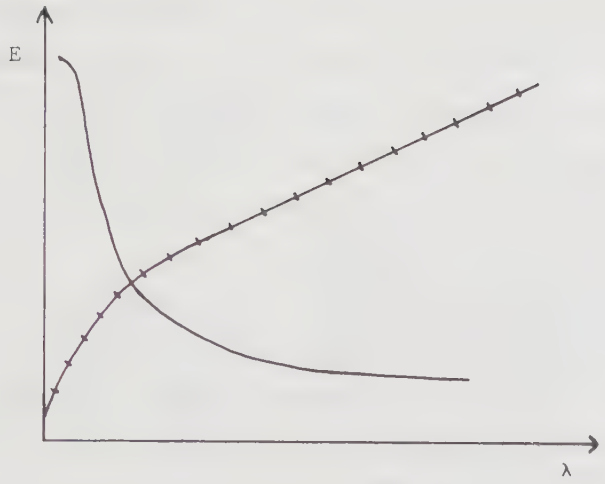


Fig.8 Beispiel der Aenderung der Extinktion bei einer Ligandabhängigkeit, resp. Metallabhängigkeit

ten Konstanten zur Verfügung hat, fast jede experimentelle Kurve theoretisch nachzurechnen, so dass man eine recht gute Uebereinstimmung zwischen den beiden Kurven erhält (Fig.6 und 7).

Trotz dieser Erkenntnisse lassen sich zwar die Partikel MLH_2, MLH, ML und M_2L auf Grund der verschiedenen Titrationskurven immer noch als qualitativ nachgewiesen betrachten. Die postulierten Gleichungen müssen aber in Frage gestellt werden und zudem muss eine andere Partikel gefunden werden, die den Partikeln MLH_2 und M_2L vorangeht. Um die begangenen Fehler auszumerzen, wurde nun versucht, mindestens einige der Komplexbildungskonstanten auf spektrophotometrischem Wege zu bestimmen. Um den sauren pH-Bereich zu untersuchen, wurde zuerst die Metallabhängigkeit der Spektren bei pH 2 gemessen.

Ausgehend von der Annahme, dass als erste Komplexpartikel nicht eine mononucleare, sondern eine protonierte binucleare Partikel gebildet werde, kann deren Bildungskonstante aus der Metallabhängigkeit berechnet werden unter Verwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes und des Massenwirkungsgesetzes.

$$2\ M + H_4L \rightleftharpoons M_2LH_2 + 2\ H \qquad (49)$$

Beim Aufzeichnen der Extinktionen gegen die Cu^{2+}-Konzentrationen ergibt sich ab ca. 6-fachem Metallüberschuss eine Gerade (Fig. 8), d.h. bei höherem Metallüberschuss darf man annehmen, dass der Ligand zu 100% als M_2LH_2 vorliegt. Hieraus ergeben sich folgende Beziehungen:

$$E_{Cu} = \varepsilon_{Cu} \times c_{Cu} \times d \qquad (50)$$

$$c_{Cu} = c_{tot} - c_{Lig.} \qquad (51)$$

$$E_{Komplex} = E_{gemessen} - E_{Cu} = E_{gemessen} - \varepsilon_{Cu} \times d \times (c_{tot} - c_{Lig.}) \qquad (52)$$

$$\varepsilon_{Komplex} = \frac{E_{Komplex}}{c_{Komplex} \times d} \qquad (53)$$

$$c_{Komplex} = c_{Lig.} \qquad (54)$$

$$\varepsilon_{Komplex} = \frac{E_{gemessen} - \varepsilon_{Cu} \times d \times (c_{tot} - c_{Lig.})}{c_{Lig.} \times d} \qquad (55)$$

Auf diese Weise lassen sich die ε-Werte von M_2LH_2 über den ganzen Wellenbereich berechnen. Nimmt man nun die Extinktionswerte bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:1 oder 2:1, so lässt sich daraus die Komplexbildungskonstante von M_2LH_2

berechnen, weil gilt:

$$c_{Cu} = CM - c_{Komplex} \quad (56)$$

$$c_{Lig.} = CL - c_{Komplex} \quad (57)$$

$$E = E_{Cu} + E_{Komplex} \quad (58)$$

$$E = d \times (\varepsilon_{Cu} \times c_{Cu} + \varepsilon_{Komplex} \times c_{Komplex}) \quad (59)$$

$$E/d = \varepsilon_{Cu} \times CM - \varepsilon_{Cu} \times c_{Komplex} + \varepsilon_{Komplex} \times c_{Komplex} \quad (60)$$

$$c_{Komplex} = \frac{E/d - \varepsilon_{Cu} \times CM}{\varepsilon_{Komplex} - \varepsilon_{Cu}} \quad (61)$$

$$K = \frac{M_2LH_2 \times H^2}{M^2 \times H_4L} \quad (62)$$

$$K = \frac{[E/d - \varepsilon_{Cu} \times CM] \times [H^+]^2}{[CM - c_{Komplex}]^2 \times [CL - c_{Komplex}]} \quad (63)$$

Die Werte für K, die man dabei aus verschiedenen Punkten erhält, stimmen in befriedigendem Masse miteinander überein.

Im Weitern wurden für die Partikeln MLH_2 und MLH neue Bildungsgleichgewichte formuliert:

$$M_2L + H_4L \rightleftharpoons 2\ MLH_2 \quad (64)$$

$$M_2L + H_2L \rightleftharpoons 2\ MLH \quad (65)$$

Diese beiden Gleichgewichte sind nur noch insofern pH-abhängig, als die Bildung von M_2L pH-abhängig ist. Die Bildung von MLH_2 und MLH wurde nun anhand von Spektren verfolgt. Da bei pH 6 der Ligand fast vollständig als H_4L vorliegt, wurde das erste Gleichgewicht mit einer Ligandabhängigkeit bei pH 6 unter-

sucht, während man die zweite Messreihe analog bei pH 8 durchführte, da bei pH 8 hauptsächlich H_2L vorliegt. Die Titrationskurve zeigt, dass bei einem Ligandunterschuss von 1:2 hauptsächlich M_2L vorliegt, während bei hohen Ligandüberschüssen fast ausschliesslich MLH_2, resp. MLH vorliegen sollte. Wenn man die Spektren der beiden Messreihen betrachtet, sieht man, dass die Extinktionswerte von ca. 8-fachem Ligandüberschuss an konstant bleiben (Fig. 8), d.h. dass die Extinktionen von der Ligandkonzentration unabhängig werden. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass von etwa 8-fachem Ligandüberschuss an nur noch MLH_2, resp. MLH vorliegen. Die ε-Werte der beiden Partikeln lassen sich unter diesen Bedingungen leicht berechnen, während die Massenwirkungskonstanten für die beiden Gleichgewichte nach dem gleichen Prinzip wie bei M_2LH_2 berechnet werden können.

Es werden jetzt also folgende Gleichgewichte postuliert:

$$2\ M + H_4L \xrightleftharpoons{K_1} M_2LH_2 + 2\ H \qquad (66)$$

$$M_2LH_2 \xrightleftharpoons{K_2} M_2L + 2\ H \qquad (67)$$

$$M_2L + H_4L \xrightleftharpoons{K_3} 2\ MLH_2 \qquad (68)$$

$$M_2L + H_4L \xrightleftharpoons{K_4} 2\ MLH \qquad (69)$$

$$MLH \xrightleftharpoons{K_5} ML + H \qquad (70)$$

Von diesen fünf Gleichgewichtskonstanten kennt man K_1, K_3 und K_4. Setzt man diese Werte bei der Auswertung der Titrationskurven ein, so erhält man bei der Berechnung durch den Computer folgende Werte:

$pK_1 = -0.521$ $\quad$ $pK_2 = 6.618$

$pK_3 = 0.945$ $\quad$ $pK_4 = 0.48$

$pK_5 = 9.4$

Mit diesen Konstanten erreicht man wie mit den früheren Werten eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Titrationskurven, wobei die Fragwürdigkeiten bei den Verteilungskurven wegfallen (Fig. 9 und 10). Im Gegensatz zu den früheren Werten erhält man mit den neuen Werten auch bei den Spektren die erforderliche Uebereinstimmung, so dass man diese zuletzt berechneten Werte für die Komplexbildungskonstanten als richtig betrachten darf, da man sie bei zwei verschiedenen Messmethoden gleich erfolgreich einsetzen kann.

4.3. Gleichgewichte des Ni-PAO-Systems

Dieses System bietet in der Interpretation keine besonderen Schwierigkeiten, da keine binuclearen Partikel gebildet werden. Wenn man eine 1,8:1-Titrationskurve aufnehmen will, beginnt bei pH 8,7 Nickelhydroxid auszufallen. Infolgedessen lassen sich nur die Partikel MLH_2, MLH und ML postulieren. Die entsprechenden Gleichgewichte lauten:

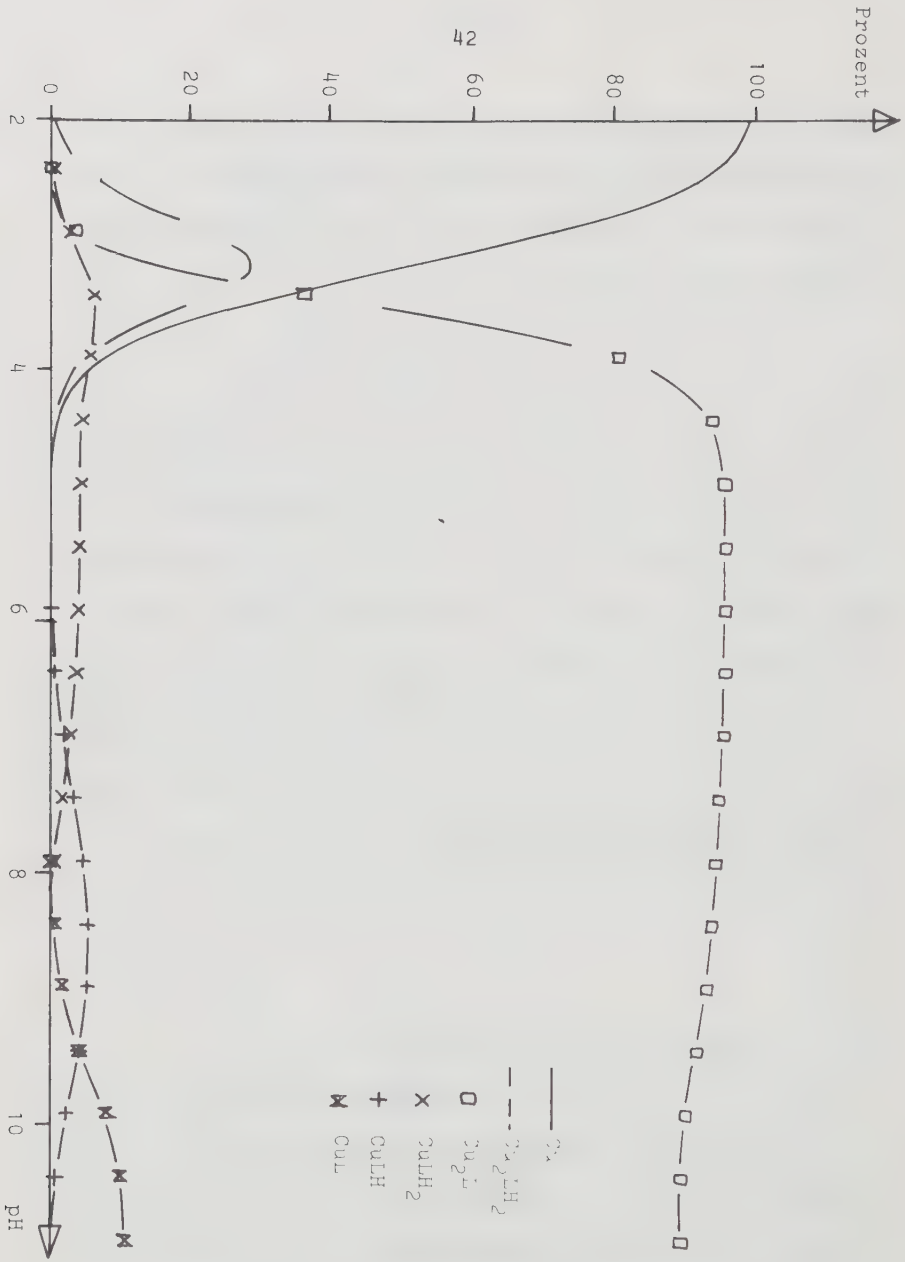


Fig.9 Verteilungskurven von CuPAO 1,8:1

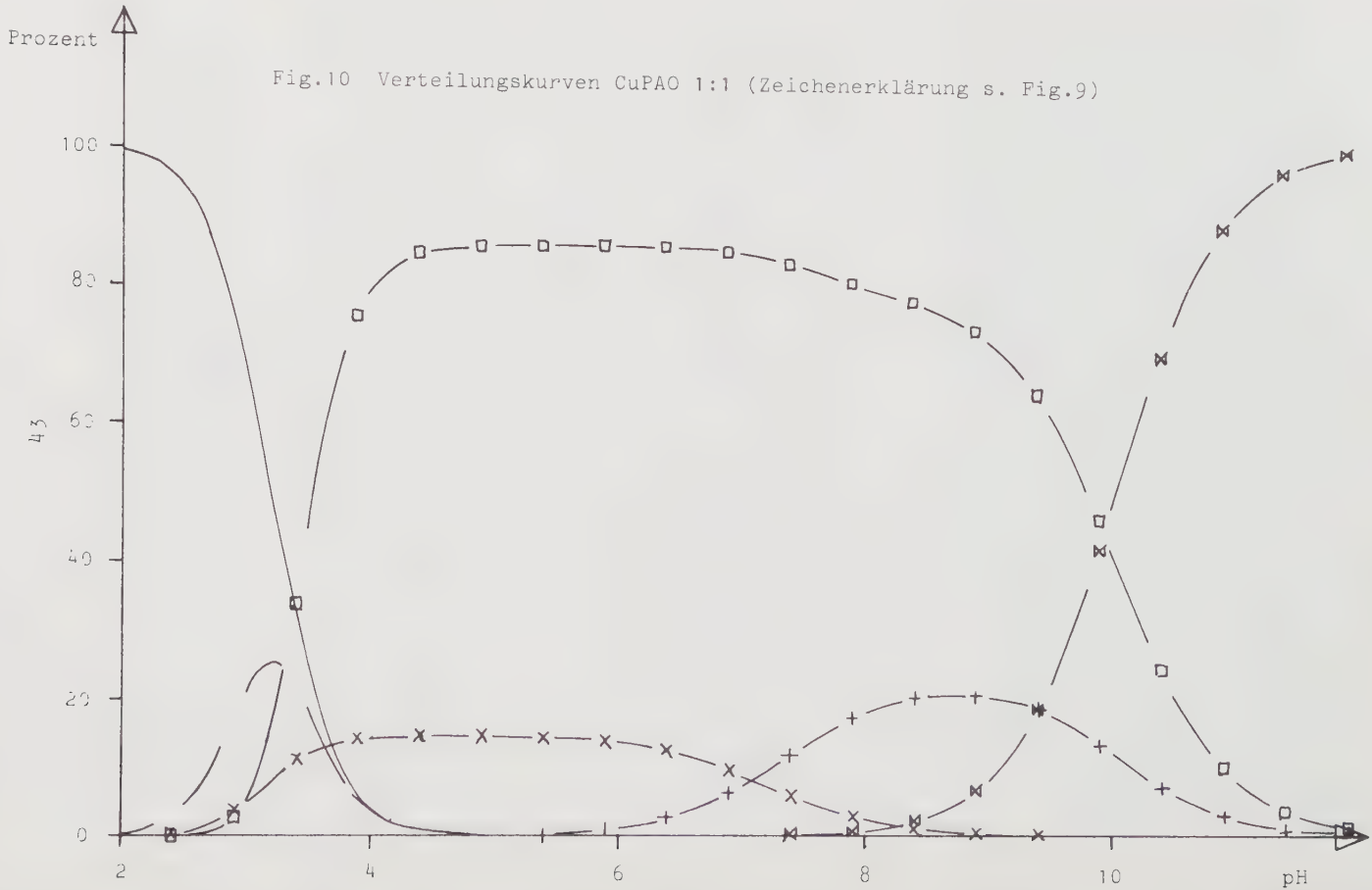


Fig.10 Verteilungskurven CuPAO 1:1 (Zeichenerklärung s. Fig.9)

$$M + H_4L \xrightleftharpoons{K_1} MLH_2 + 2\,H \qquad (71)$$

$$MLH_2 \xrightleftharpoons{K_2} MLH + H \qquad (72)$$

$$MLH \xrightleftharpoons{K_3} ML + H \qquad (73)$$

Rechnet man diese Gleichgewichte am Computer durch, so erhält man bei guter Uebereinstimmung zwischen experimenteller und berechneter Kurve folgende Werte für die Komplexbildungskonstanten:

$pK_1 = 7.139 \qquad pK_2 = 5.526$

$pK_3 = 10.579$

In diesem Falle ist es schwierig, die erhaltenen Konstanten durch Spektren zu überprüfen, da die Ni-PAO-Komplexe im sichtbaren Bereich sehr kleine ε-Werte aufweisen. Die obigen Konstanten dürfen aber dennoch als richtig angenommen werden, da das System an sich sehr einfach ist.

4.4. Gleichgewichte des Cu-Ni-PAO-Systems

Nach dem Cu-PAO-System und dem Ni-PAO-System wurden die Titrationskurven des Cu-Ni-PAO-Systems aufgenommen bei Cu-Ni-PAO-Verhältnissen von 1:0,8:1 und 0,9:0,9:1. Dabei zeigte sich Folgendes. Während wie erwähnt die 1,8:1-Kurve von Cu-PAO bis pH 12 titrierbar ist und bei der 1,8:1-Kurve von Ni-PAO bei pH 8,7 das Hydroxid ausfällt, sind die Cu-Ni-PAO-Kurven wieder bis pH 12 titrierbar. Dies kann nur durch die Bildung

eines heterobinuclearen Mischkomplexes CuNiL erklärt werden, da sonst zuerst Cu-PAO gebildet würde und Ni^{2+} analog der 1,8:1-Kurve von Ni-PAO bei pH 8,7 als Hydroxid ausfallen müsste.

Wenn man die 1:0,8:1-Kurve von Cu-Ni-PAO mit der 1:1- und 1,8:1-Kurve von Cu-PAO vergleicht (Fig. 11), sieht man zum Teil die einzelnen Stufen der Komplexbildung. Postuliert man nun für die Bildung der heterobinuclearen Partikel das Gleichgewicht

$$CuLH + Ni \overset{K}{\rightleftharpoons} CuNiL + H, \qquad (74)$$

so erhält man bei der Auswertung am Computer folgenden Wert für die Komplexbildungskonstante:

$$pK = 0.56$$

Aus der Verteilungskurve ist ersichtlich, dass die Bildung der heterobinuclearen Partikel CuNiL bei pH 5,5 beginnt. Wenn nun diese Partikel aber wirklich vorliegen soll, muss sie auch in den Spektren dieses Systems nachgewiesen werden können; d.h. die Schulter bei 330nm sollte verschwinden. Betrachtet man die Spektren im Bereich zwischen 300 und 400nm (Fig. 12), so zeigt sich, dass sich die Schulter bei 330nm parallel zur Konzentration der Partikel Cu_2L ändert und bei pH 11 fast verschwindet. Dabei lässt sich aber immer noch einwenden, dass auch bei der 1:1-Kurve des Cu-PAO-Komplexes die Bande von Cu_2L in alkalischem Milieu abnimmt. Dagegen lässt sich sagen, dass beim Cu-PAO-Komplex Cu_2L erst von pH 8 an abnimmt, während im hier besprochenen Fall die Bildung der heterobinuclearen Partikel

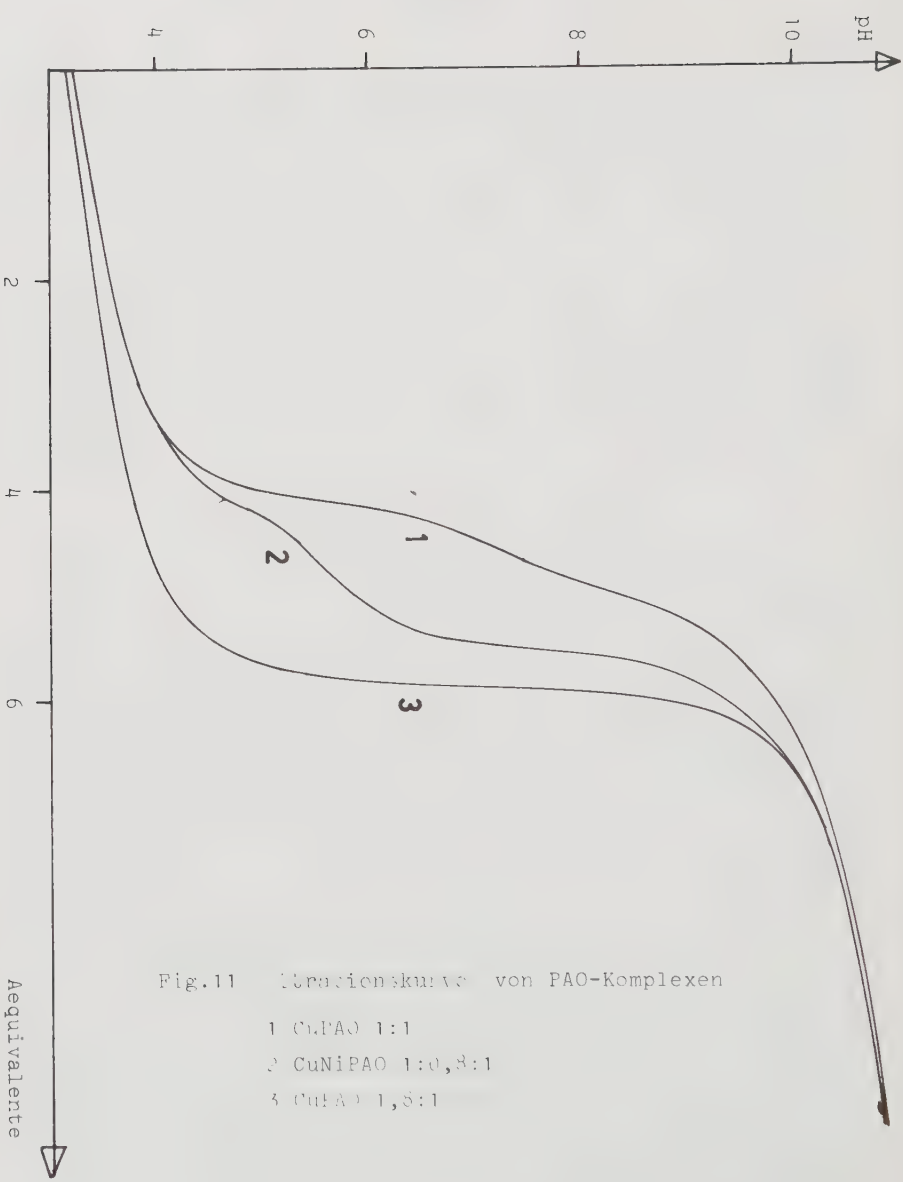


Fig.11 Titrationskurven von PAO-Komplexen

1 CuPAO 1:1

2 CuNiPAO 1:0,8:1

3 CuPAO 1,5:1

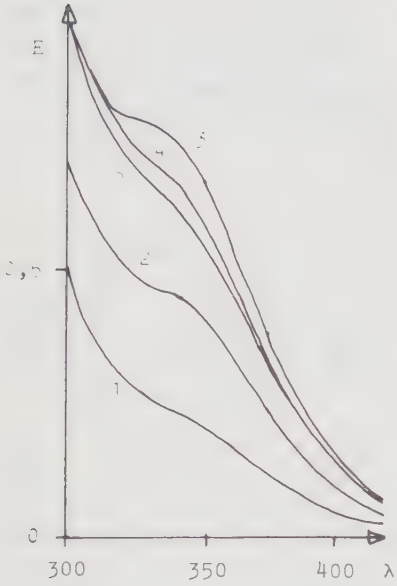


Fig.12 UV-Spektren von CuNiPAO 1:0,8:1

1 pH 3,395
2 pH 3,76
3 pH 6,06
4 pH 8,88
5 pH 10,95

schon zwischen pH 5 und 6 eine Abnahme der Bande von Cu_2L bewirkt.

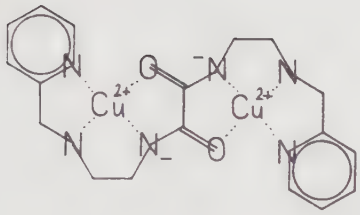
4.5. Folgerungen und Vergleiche mit weitern Metallionen und mit andern Liganden

Um die beiden in der Einleitung genannten Theorien über die Wechselwirkung zwischen den beiden Cu^{2+}-Ionen gegeneinander abzuwägen, benötigt man weitere Hinweise über die Struktur der einzelnen Komplexpartikel. Wichtige Anhaltspunkte kann man aus der Lage des Absorptionsmaximums im langwelligen Bereich erhalten. Wie bekannt ist, verschiebt sich das Absorptions-

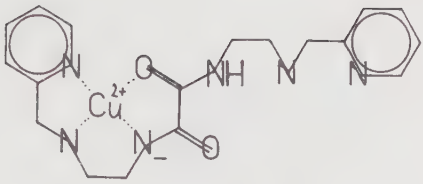
Tabelle 1: Absorptionsmaxima und molare Absorptionskoeffizienten der Cu^{2+}-Komplexe und des Cu^{2+}-Ni^{2+}-Mischkomplexes mit PAO. Die Werte für Cu_2LH_2, $CuLH_2$ und CuLH wurden mit Metall-, resp. Ligandabhängigkeiten bestimmt, während die Werte für Cu_2L und CuL mit SPANA berechnet wurden.

Partikel	λ_{max} in nm (ε-Werte)	
Cu_2LH_2	751 (306)	
Cu_2L	590 (473)	334 (3090)(Schulter)
$CuLH_2$	610 (153,2)	
CuLH	592 (142)	
CuL	572 (157)	
CuNiL	580 (188)	

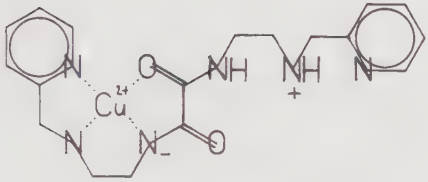
maximum von 800nm zu kürzeren Wellenlängen, wenn man bei einem CuO_6-Chromophor die Sauerstoffliganden nacheinander durch Stickstoffliganden ersetzt [35]. Analysiert man die Spektren des Cu-PAO- und des Cu-Ni-PAO-Systems, so erhält man die in Tabelle 1 zusammengestellten Absorptionsmaxima mit den entsprechenden molaren Absorptionskoeffizienten. Die Banden von Cu_2L und CuLH bei 590nm resp. 592nm wären somit typisch für einen CuN_3O-Chromophor [10][36]. Deshalb können den Partikeln M_2L und MLH die Strukturen I und II zugeordnet werden. Die Strukturen der weitern Cu-PAO-Komplexe sind problematischer. Für $CuLH_2$ lassen sich die Strukturen III und IV denken, wobei wegen des Absorptionsmaximums Struktur III wahrscheinlicher



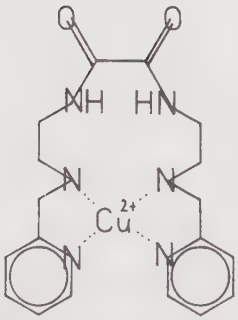
I



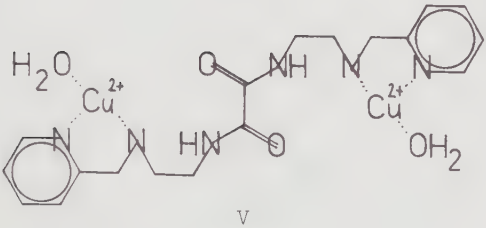
II



III

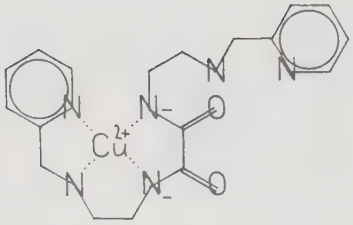


IV

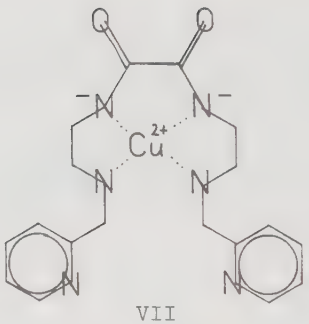


V

scheint. Zudem müsste eine Umlagerung des Liganden von I zu IV stattfinden, da M_2L und MLH_2 miteinander in einem Gleichgewicht stehen. Für M_2LH_2 bleibt nur Struktur V übrig, da die beiden Amidprotonen noch nicht titriert sind. Schliesslich spricht auch das Absorptionsmaximum von 572nm bei CuL nicht eindeutig für eine bestimmte Struktur, da sowohl ein CuN_3O- als auch ein CuN_4-Chromophor möglich ist, was mit den Strukturen VI und VII



VI



VII

gezeigt wird. Auf Grund der bei der Auswertung erhaltenen Gleichgewichte ist anzunehmen, dass CuL eine ähnliche Struktur wie CuLH aufweist, so dass Struktur VII eher unwahrscheinlich erscheint.

Für die heterobinucleare Partikel CuNiL ist eigentlich nur die Struktur I wie für Cu_2L möglich, wobei ein Cu^{2+}-Ion durch ein Ni^{2+}-Ion ersetzt ist.

Neben der d-d*-Bande im sichtbaren Bereich (Tab. 1) zeigt das Spektrum von Cu_2L (Fig. 13) im nahen UV eine zweite Bande, die derjenigen von Kupferacetat [13] ähnlich ist. Diese Absorption wurde von verschiedenen Autoren sehr verschieden gedeutet. Die einen betrachteten sie als direkten Beweis für eine Cu-Cu-Bindung [17]; andere berechnen die dimere Struktur des Kupferacetats, indem das Vorliegen einer δ- oder einer ∂-Bindung zwischen den beiden Cu^{2+}-Ionen von der Berechnungsmethode abhängt [18][16].

Im vorliegenden Fall kann aber eine direkte Cu-Cu-Wechselwirkung irgendwelcher Art, sei es eine δ- oder ∂-Bindung,

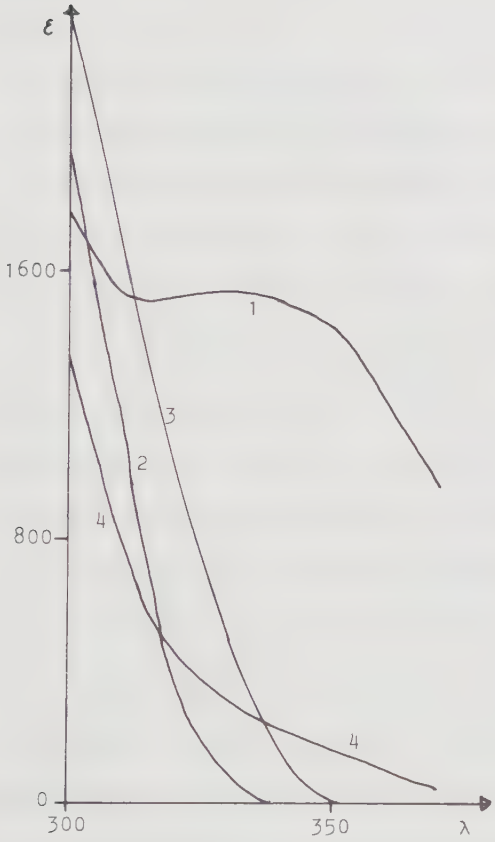


Fig.13

ε-Werte von Cu-PAO

1 Cu_2L
2 $CuLH_2$
3 CuLH
4 CuL

ausgeschlossen werden, da einerseits der Abstand der beiden Cu^{2+}-Ionen für eine direkte Bindung zu gross ist und andererseits die entscheidenden Stellen der Partikel Cu_2L (s. Struktur I) alle in einer Ebene liegen; dies ist daraus ersichtlich, dass das Cu^{2+}-Ion einen quadratisch planaren Komplex bildet und dass der Oxamidrest eine planare Anordnung haben muss. Dies

wurde auch vor kurzer Zeit durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt, wobei ein Cu-Cu-Abstand von etwas mehr als 5 Å gemessen wurde. Deshalb ist der Ladungstransfer in diesem Fall nur möglich über die π-Elektronen des eine Brücke bildenden Oxamidrestes. Dabei können möglicherweise im angeregten Zustand Cu^{+} und Cu^{3+} entstehen, wobei die geschätzte Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand dem aus den Spektren erhaltenen Wert relativ nahekommt [37].

Wenn die UV-Bande eine Ligandbande wäre, müsste sie auch in monomeren Kupferkomplexen oder in ähnlich gebauten Verbindungen wie $Be_4O(CH_3COO)_6$ [38] oder auch in der heterobinuclearen Partikel Cu-Ni-PAO auftreten. Es wurde aber gezeigt, dass die Partikel Cu-Ni-PAO keine solche Bande besitzt und dass diese ausschliesslich auf die Partikel Cu_2L zurückzuführen ist. Zudem müsste diese UV-Bande auch bei ungefähr gleichen Wellenlängen erscheinen, wenn mit demselben Liganden weitere binucleare Partikel mit andern Metallionen gebildet werden. Zu diesem Zweck wurde das Zn-PAO-System untersucht. Dabei zeigte sich, dass - um dies vorwegzunehmen - bei diesem System, obwohl binucleare Partikel gebildet werden, zwischen 300 und 400nm keine derartige Bande erscheint.

Bei der Untersuchung des Zn-PAO-Systems erweist sich, dass bei einem Zn-PAO-Verhältnis von 1,8:1 das System bis pH 12 titrierbar ist und dass im Gesamten acht Protonen titriert werden, so dass in alkalischem Milieu eine Partikel von der stöchiometrischen Form $M_2L(OH)_2$ vorliegen muss. Aus verschie-

denen Gründen wurde das Zn-PAO-System quantitativ nicht weiter untersucht. Einerseits ist der rechnerische Aufwand noch grösser als bei Cu-PAO, da zusätzlich noch weitere hydroxylierte Partikel vorliegen, und andererseits sind die Resultate auch mit grösserer Unsicherheit behaftet, da es unmöglich ist, einige der Massenwirkungskonstanten wie bei Cu-PAO auf spektrophotometrischem Wege zu bestimmen, weil die Spektren von 800nm bis gegen 300nm keine nennenswerte Absorption zeigen. Dazu kommt, dass es schwer zu entscheiden ist, wann die Hydrolyse stattfindet, ob schon das Zn^{2+}-Ion hydrolysiert oder erst eine Komplexpartikel. Bewiesen ist jedenfalls, dass auch Zn^{2+} mit PAO binucleare Komplexe bilden kann. Die Spektren des Cu-Zn-Mischkomplexes mit einem Cu-Zn-PAO-Verhältnis von 1:0,8:1 zeigen gleiches Verhalten der UV-Bande wie bei Cu-Ni-PAO. Die Intensität dieser Bande nimmt zu bis pH 5, wo sie ihr Maximum erreicht und anschliessend wieder abnimmt. Dies lässt dieselbe Interpretation wie für CuNiL zu. Als Strukturen für Zn_2L und CuZnL drängen sich keine neuen auf, so dass dieselbe Struktur wie für Cu_2L (I) angenommen werden kann.

Um weitere Hinweise über die Art der Wechselwirkung zu erhalten, wurde versucht, Mischkomplexe mit Mn^{2+}, Fe^{2+} und Co^{2+} als zweites Zentralatom herzustellen, da diese im Gegensatz zu Ni^{2+} und Zn^{2+} redoxaktiv sind und deshalb mit Cu^{2+} in Wechselwirkung treten können, so dass in diesem Falle eine UV-Bande erscheinen müsste. Bei der Titration ist jedoch keines der drei Metallionen imstande, mit PAO binucleare Komplexe zu

bilden. Bei Mn^{2+} beginnt die Komplexbildung überhaupt erst bei ca. pH 8, während bei der Titration mit Fe^{2+} im alkalischen Milieu die Oxydation zu Fe^{3+} kaum verhindert werden kann.

Die Titrationskurven von Co-PAO wurden am Computer ausgewertet. Dabei erhielt man für folgende postulierte Gleichgewichte folgende Komplexbildungskonstanten:

$$Co + H_4L^- \rightleftharpoons CoLH_3 + H \qquad pK_1 = 2.58 \qquad (75)$$

$$CoLH_3 \rightleftharpoons CoLH_2 + H \qquad pK_2 = 7.285 \qquad (76)$$

$$CoLH_2 \rightleftharpoons CoLH + H^+ \qquad pK_3 = 6.09 \qquad (77)$$

$$CoLH \rightleftharpoons CoL + H \qquad pK_4 = 9.31 \qquad (78)$$

Im Folgenden wurde nun versucht, mit unsymmetrischen Liganden bessere Hinweise zu erhalten, besonders weil schon Zuberbühler & Kaden [37] festgestellt haben, dass derartige Partikel mit unsymmetrischen Strukturen längerwellige Absorptionen aufweisen, da möglicherweise Cu^+ und Cu^{3+} besser stabilisiert werden können. Von den synthetisierten Liganden wurde PPO den Liganden PDO und PO (s. Kap. 2) vorgezogen, da ersterer 7 Koordinationsstellen aufweist im Gegensatz zu den 6 Koordinationsstellen der beiden letzteren Liganden. Bei einem Cu-PPO-Verhältnis von 1:1 verhalten sich die Spektren etwas anders als bei Cu-PAO, indem sich im UV die Extinktion absolut zwar wie bei Cu-PAO verhält, indem aber andererseits bei keinem pH eine schulterartige Bande auftritt. Die Daten der Spektren bei einem Verhältnis von 1,8:1 sind aus Tabelle 2 ersichtlich. Dabei er-

Tabelle 2: pH-Werte mit zugehörigen maximalen Extinktionswerten und λ_{max} von Cu-PPO bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1,8:1

pH	E_{max}	λ_{max} in nm
3,18	0,13	650
3,98	0,288	618
5,57	0,302	610
9,99	0,314	600
12,28	0,199	590

kennt man in zwei Punkten Aenderungen gegenüber dem Cu_2PAO-Komplex. Einerseits sind die λ_{max} im sauren und neutralen Milieu etwas nach längeren Wellenlängen verschoben und andererseits - was mehr erstaunt - bleiben die Extinktionswerte nach Erreichen des Maximums nicht konstant wie bei Cu_2PAO, sondern sie nehmen wieder ab. Im UV nehmen die Extinktionen bis ca. pH 8 zu, wobei eine Schulter nur angedeutet ist (Fig. 14). Wird der pH aber weiter erhöht, so nimmt zwar die Extinktion stark ab, aber gleichzeitig wird die Schulter intensiver. Dies entspricht auch Resultaten von Zuberbühler & Kaden [37], die festgestellt haben, dass einerseits die Extinktion bei der Koordinierung eines OH^--Ions abnimmt und andererseits die schulterartige Bande bei einer unsymmetrischen Partikel am ausgeprägtesten ist. Da PPO nur 7 Koordinationsstellen besitzt, müsste auf der Seite des kürzeren Armes ein H_2O-Molekül koordinieren, welches in alkalischem Milieu deprotoniert wird.

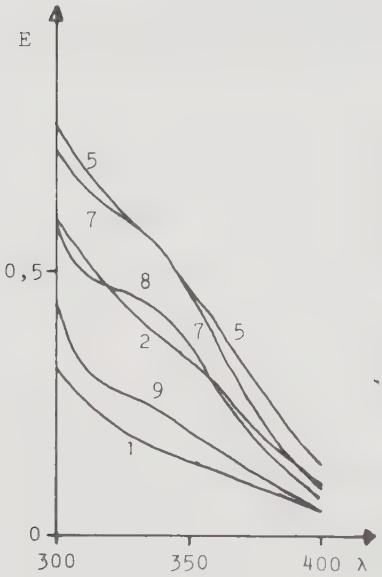
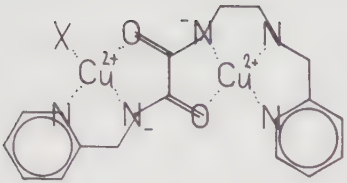


Fig. 14

UV-Spektren von Cu-PPO

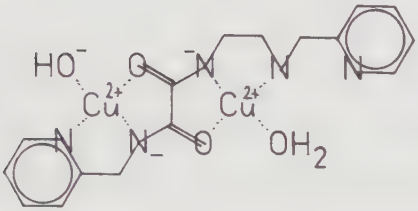
1 pH 3,18
2 pH 3,62
5 pH 5,57
7 pH 8,21
8 pH 11,24
9 pH 12,28

Man kann sich auch vorstellen, dass auf der Seite des längeren Armes der Pyridin-Stickstoff durch ein H_2O-Molekül in der Koordinationssphäre ersetzt wird. In diesem Falle wäre im neutralen Bereich eine Partikel mit Struktur IX und im alkalischen Bereich eine Partikel mit Struktur X oder XI wahrscheinlich. Die genaue Herkunft dieser schulterartigen Ladungstransferbande im nahen UV bleibt dennoch unklar. Neue stichfeste Argumente ergeben sich wahrscheinlich erst, wenn es möglich ist, einen Einkristall eines solchen Komplexes in polarisiertem Licht zu untersuchen. Möglicherweise könnte man zu weitern Erkenntnissen gelangen, indem man einen un-



IX X = H_2O

X X = OH^-



XI

symmetrischen Liganden mit 8 Koordinationsstellen verwenden würde, wobei die eine Seite Substituenten mit -I- und -M-Effekten und die andere Seite Substituenten mit +I- und +M-Effekten enthalten sollte, so dass Cu^+ und Cu^{3+} gut stabilisiert würden.

EXPERIMENTELLER TEIL

5.1. Allgemeines

Alle Lösungsmittel wurden zuerst nach Vogel-Vorschrift [39] gereinigt und destilliert. Sämtliche Schmelzpunkte wurden auf einem Koflerblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden in verdankenswerter Weise im analytischen Labor der Firma CIBA-GEIGY AG (Dr. W. Padowetz) durchgeführt.

Bei sämtlichen Stufen wurde die Einheitlichkeit der Probe durch DC mit Kieselgel kontrolliert. Als Fliessmittel wurde ein Gemisch von Aethanol/Ammoniak 4:1 und als Entwickler Jod verwendet.

Die freien Basen erhielt man, indem man konzentrierte Lösungen der entsprechenden Hydrochloride auf einen Ionenaustauscher (Dowex-2) brachte. Das Harz wurde vorher mit 1n-NaCl, Wasser, 1n-NaOH und Wasser gereinigt und so allfällige Fremdstoffe entfernt. Es wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis keine OH^--Ionen mehr nachgewiesen werden konnten.

5.2. Synthesen

Im Folgenden werden jeweils nur die Ansätze mit den besten Ausbeuten beschrieben.

N,N'-Bis-2-aminoäthyl-oxamid-dihydrochlorid

Diese Verbindung wurde nach einer Vorschrift von Wang & Baumann [26] synthetisiert. Man benützt dabei eine modifizierte Methode von Forssel [40].

20g Dithiooxamid (Merck, per anal.) werden in 100ml abs. Aethanol aufgenommen und unter Rühren 30ml Aethylbromid (Siegfried), welches zuerst destilliert wurde, eingetropft. Anschliessend wird das Gemisch für 4 Stunden auf 60°C. erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden während 1 Std. 75ml Aethylendiamin (Fluka, puriss.) zugegeben, um eine

laufende Entwicklung von Aethylmercaptan aufrecht zu halten. Die Mischung wird kurz auf 80°C. erhitzt und danach 45 Min. bei 0°C. gerührt. Das anfallende Produkt, kleine weisse Nadeln von 2,2'-Bis-2-imidazolin, wird abgenutscht, mit Aethanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute ca. 75%

Das Endprodukt erhält man in quantitativer Ausbeute, indem man 2,2'-Bis-2-imidazolin in 0,1n-HCl unter leichtem Erwärmen löst und das Dihydrochlorid mit äthanolischer Salzsäure ausfällt. Das Rohprodukt wird bis zur Konstanz des Smp. aus Aethanol/Wasser umkristallisiert und 24 Std. am Hochvakuum getrocknet. Smp. 298°C.

Analyse: Ber. C 29,16 H 6,53 N 22,67
Gef. C 29,44 H 6,45 N 22,72

N,N'-Bis-[2-(2-picolylidenamino)-äthyl]-oxamid

Zuerst wird 1g des Dihydrochlorids von N,N'-Bis-2-aminoäthyl-oxamid über einen Anionenaustauscher von Cl^- befreit und das Eluat am Rotationsverdampfer zum Oel eingeengt. Die erhaltenen 0,7g des freien Amins werden in 40ml Methanol aufgenommen und unter Zugabe von wenig Wasser gelöst. Unter Rühren wird in 10ml abs. Methanol gelöst langsam die äquivalente Menge Pyridin-2-aldehyd (Fluka), welcher zuerst im Hochvakuum destilliert wurde, zugetropft. Nach einigen Minuten fällt das Produkt als weisser Niederschlag analysenrein aus. Das Imin wird abgenutscht, mit abs. Methanol gewaschen und getrocknet. Das Imin ist sowohl kalt als auch warm unlöslich in Wasser, Methanol, Aethanol,

Aceton, Essigester, Petroläther, CCl_4, Benzol und Toluol; es ist löslich in Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Dimethylformamid (DMF) und Pyridin. Smp. 186/7°C., Ausbeute ca. 75%

Analyse:	Ber.	C 61,39	H 5,72	N 23,86
	Gef.	C 61,68	H 5,92	N 23,80

N,N'-Bis-[2-(2-picolylamino)-äthyl]-oxamid-tetrahydrochlorid (PAO)

500mg N,N'-Bis-[2-(2-picolylidenamino)-äthyl]-oxamid werden in 70ml THF bei 35°C. gelöst und mit Pd an Kohle hydriert. Die H_2-Aufnahme entsprach der berechneten Menge. Danach wird der Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingeengt, bis ein farbloses Oel zurückbleibt. Dieses wird in Aethanol aufgenommen und das Tetrahydrochlorid mit äthanolischer Salzsäure ausgefällt. Das Rohprodukt wird aus Aethanol/Wasser umkristallisiert. Smp. 230/1°C., Ausbeute ca. 80%

Analyse:	Ber.	C 43,04	H 5,62	N 16,73
	Gef.	C 42,75	H 5,83	N 16,61

Kalium-äthyl-oxalat

Hier wird nach einer Vorschrift von Freund [41] verfahren, wobei man KOH in abs. Aethanol zu einer Lösung von Oxalsäurediäthylester (Fluka, puriss.) in abs. Aethanol zutropfen lässt und das Produkt aus dem Gemisch isoliert.

Oxalsäure-N-2-picolylamid-monoäthylester

Der Oxalsäurediäthylester wird in 5-fachem Ueberschuss vor-

gelegt. Unter Rühren lässt man 2-Picolylamin (Raschig) in abs. Aethanol gelöst bei Raumtemperatur zutropfen. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit Aether und kühlt auf 0°C.. Das entstandene Amid wird mit kalter 1n-HCl ausgeschüttelt und der Extrakt am Rotationsverdampfer eingeengt. Durch Zugabe von Aether und Aethanol erhält man das weisse Rohprodukt. Dieses wird aus Aethanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute ca. 96%

Oxalsäure-N-2-picolylamid-monomethylester

37,5g Dimethylester (Fluka, puriss.) werden in 50ml abs. Methanol gelöst vorgelegt und 2-Picolylamin in wenig abs. Methanol gelöst während 1 Std. bei Raumtemperatur zugetropft. Im Folgenden verfährt man gleich wie beim entsprechenden Aethylester. Im Gegensatz zum Aethylester lässt sich der Methylester nicht kristallisieren.

N-2-Picolyl-N'-2-(dimethylamino)-äthyl-oxamid-dihydrochlorid (PDO)

Oxalsäure-N-2-picolylamid-monomethyl- oder -äthylester-hydrochlorid wird in wenig Aethanol gelöst. Unter Rühren lässt man bei Raumtemperatur N,N-Dimethyläthylendiamin (Fluka) in 3-fachem Ueberschuss zutropfen. Anschliessend wird das Gemisch zum Oel eingeengt und in möglichst wenig Wasser gelöst. Die in der Lösung vorhandenen Cl^--Ionen werden via Ionenaustauscher entfernt. Aus dem Eluat, welches Bisamid und überschüssiges N,N-Dimethyläthylendiamin enthält, wird das Amin durch Toluol-

dampfdestillation entfernt. Danach wird die Lösung des Bisamids eingeengt, wobei ein gelblicher Festkörper als Rohprodukt zurückbleibt. Dieses wird in wenig abs. Aethanol gelöst, mit äthanolischer Salzsäure versetzt und unter Zugabe von wenig Aether kristallisiert. Das weisse Produkt wird zweimal aus Aether/Aethanol umkristallisiert. Smp. 253-55°C., Ausbeute 30%

Analyse: Ber. C 44,59 H 6,24 N 17,33
Gef. C 44,92 H 6,23 N 17,26

N-2-Picolyl-N'-2-aminoäthyl-oxamid-dihydrochlorid (P3)

6,6g Aethylendiamin werden in 50ml abs. Aethanol gelöst. Unter Rühren lässt man 5,5g Oxalsäure-N-2-picolylamid-monoäthylester-hydrochlorid in 50ml abs. Aethanol gelöst während 1 Std. bei Raumtemperatur zutropfen. Anschliessend wird die Mischung über einen Ionenaustauscher von Cl^--Ionen befreit, das freie Aethylendiamin durch Wasserdampfdestillation entfernt, die Lösung eingeengt und das Rohprodukt mit äthanolischer Salzsäure gefällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aethanol/Wasser erhält man kleine, glänzende Kriställchen. Smp. 247/8°C., Ausbeute ca. 60%

Analyse: Ber. C 40,69 H 5,46 N 18,98
Gef. C 40,69 H 5,62 N 19,05

N-2-Picolyl-N'-2-(2-picolylidenamino)-äthyl-oxamid

3g N-2-Picolyl-N'-2-aminoäthyl-oxamid-dihydrochlorid werden via Ionenaustauscher von Cl^--Ionen befreit. Das Eluat wird am Rotationsverdampfer eingedampft und in 30ml abs. Aethanol auf-

genommen. Unter Rühren lässt man während 30 Min. bei Raumtemperatur 2,2g Pyridin-2-aldehyd in 20ml abs. Aethanol zutropfen. Die Lösung wird wenig eingeengt, bis das Produkt leicht gelblich ausfällt. Smp. 125/6°C., Ausbeute ca. 75%

Analyse:	Ber.	C 61,72	H 5,50	N 22,50
	Gef.	C 61,5	H 5,6	N 22,5

N-2-Picolyl-N'-2-(2-picolylamino)-äthyl-oxamid-trihydrochlorid (PPO)

2g N-2-Picolyl-N'-2-(2-picolylidenamino)-äthyl-oxamid werden in 30ml abs. Aethanol gelöst und mit Pd an Kohle hydriert. Danach wird der Katalysator abfiltriert, das Filtrat eingeengt und mit äthanolischer Salzsäure das Produkt ausgefällt und dreimal aus Aethanol/Wasser unter Zugabe von wenig Aether umkristallisiert. Smp. 235/6°C., Ausbeute ca. 30%

Analyse:	Ber.	C 45,46	H 5,25	N 16,57
	Gef.	C 45,04	H 5,36	N 16,47

6.1. Potentiometrische Messungen

Die Komplexbildung mit verschiedenen Metallionen wurde in wässriger Lösung bei verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen potentiometrisch untersucht. Bei allen Titrationen wurde die Ionenstärke durch Zugabe von KCl (Merck p.a.) auf 0,1 gebracht. Die Temperatur wurde bei 25 ± 0,1°C. konstant gehalten.

Um die Lösungen O_2-frei zu halten, wurde vor jeder Titration

mit 99,99-proz. N_2 (Carba AG Basel), der noch durch V(II)-Lösungen geleitet wurde, gespült. Titriert wurde mit NaOH (Titrisol, Merck), welche aus O_2- und CO_2-freiem H_2O hergestellt worden war. Die Liganden wurden als Hydrochloride eingesetzt. Die verschiedenen M(II)-Salze waren die Sulfate von Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} und Fe^{2+} (alle Merck p.a.).

Für alle Messungen wurde ein Compensator E 388 mit Dosimat und kombinierter Glaselektrode der Firma Methrom verwendet.

Die einzelnen Messungen sind in den Tabellen 3 - 5 zusammengestellt.

Tabelle 3: Titrationskurven von PAO, [PAO] = $2{,}773\times10^{-4}$

Me^{2+}:PAO	Cu	Ni	CuNi	Co	CuCo	Zn	Mn	CuMn	Fe
1,8:1	x	x		x		x	x		x
1:1	x	x		x		x	x		x
0,5:1	x	x				x			
Cu^{2+}:Me^{2+}:PAO									
1:0,8:1			x		x			x	
0,9:0,9:1			x						
0,5:0,5:1			x						

Tabelle 4: Titrationskurven von PDO, [PDO] = 5×10^{-4}

Me^{2+}:PDO	Cu	Ni
1,8:1	x	
1:1	x	x
0,5:1	x	x

Tabelle 5: Titrationskurven von PO, [PO] = 5×10^{-4}

Me^{2+}:PO	Cu	Ni	CuNi
1:1	x	x	
0,5:1	x		
Cu^{2+}:Ni^{2+}:PO			
1:0,8:1			x
0,5:0,5:1			x

6.2. Spektrophotometrische Messungen

Sämtliche Messungen wurden an einem Cary 14 durchgeführt. Es wurden ausschliesslich Quarzküvetten verwendet. Die Lösungen wurden gleich wie für die potentiometrischen Messungen hergestellt. Die verschiedenen Messungen sind in Tab. 6 aufgeführt.

Tabelle 6

Ligand	Metall	Verhältnis	Totalkonz. an Lig.
PAO	Cu^{2+}	1,8:1	$5{,}546\times10^{-4}$
			$2{,}773\times10^{-4}$
		1:1	$5{,}546\times10^{-4}$
			$2{,}773\times10^{-4}$
			$2{,}22\times10^{-3}$
		4:1	$1{,}39\times10^{-3}$
		1:2	$2{,}22\times10^{-3}$
		1:4	$2{,}5\times10^{-3}$
		1:10	5×10^{-3}

Fortsetzung Tabelle 6

Ligand	Metall	Verhältnis	Totalkonz. an Lig.
PAO	Cu^{2+}	1:20	4×10^{-2}
		Metallabh.	2×10^{-3}
		Ligandabh.	CM = 2×10^{-3}
			CM = $5{,}546 \times 10^{-4}$
	Ni^{2+}	1,8:1	$1{,}109 \times 10^{-3}$
		1:1	$1{,}109 \times 10^{-3}$
			$5{,}546 \times 10^{-4}$
	$Cu^{2+}+Ni^{2+}$	0,9:0,9:1	$5{,}546 \times 10^{-4}$
			$2{,}773 \times 10^{-4}$
		1:0,8:1	$5{,}546 \times 10^{-4}$
		0,5:0,5:1	$5{,}546 \times 10^{-4}$
		1: x :1	6×10^{-4}
	Co^{2+}	1:1	$1{,}109 \times 10^{-3}$
	Zn^{2+}	1,8:1	5×10^{-3}
		1:1	5×10^{-3}
	Mn^{2+}	1:1	$2{,}773 \times 10^{-4}$
	$Cu^{2+}+Zn^{2+}$	1:0,8:1	$5{,}546 \times 10^{-4}$
PAO (pH 5) gegen PAO (pH 3 - 0,3)			6×10^{-4}
PDO	Cu^{2+}	1,8:1	5×10^{-4}
PPO	Cu^{2+}	1,8:1	3×10^{-4}
		1:1	5×10^{-4}
	$Cu^{2+}+Ni^{2+}$	1:0,8:1	$5{,}546 \times 10^{-4}$

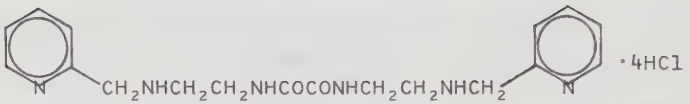
Grundsätzlich wurden, wo nichts Anderes angegeben ist, die pH-Abhängigkeiten aufgenommen. Die Metallabhängigkeit beim Cu-PAO-System wurde bei pH 2 und die Ligandabhängigkeiten bei pH 6 und pH 8 aufgenommen. Ein Spezialfall war das Spektrum von PAO gegen PAO. Um die pK-Werte der beiden sauren Protonen von PAO zu bestimmen, wurde eine pH-Abhängigkeit von Ligand gegen Ligand aufgenommen. Die Totalkonzentration von PAO war in der Mess- und in der Referenzlösung dieselbe. Die Referenzlösung wurde bei pH 5 konstant gehalten, während die Messlösung auf pH-Werte von 3,0 bis 0,3 eingestellt wurde. Dabei erhielt man einen scharfen Peak bei 260nm.

7. Zusammenfassung

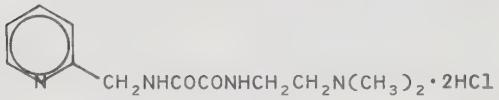
In der vorliegenden Arbeit wird eine Untersuchung der Komplexbildung von Cu^{2+} und Ni^{2+} mit verschiedenen Bisamiden von ähnlicher Struktur beschrieben. Die Liganden enthalten alle den Oxamidrest als Grundkörper, wobei an beiden Amidstickstoffen formal mehrere Aminoäthyl-Einheiten angefügt worden sind. Sämtliche Liganden sind in der Lage, mit Cu^{2+} binucleare Komplexe zu bilden, wobei allerdings nur ein einziger Ligand zwei Cu^{2+}-Ionen koordinativ vollständig abzusättigen vermag.

Die Komplexbildung wurde potentiometrisch und spektrophotometrisch untersucht und die Resultate mit Hilfe eines Computers mathematisch ausgewertet. Es wurde dabei ein Programm von Kaden & Zuberbühler [32] verwendet.

Als Liganden lagen vor:

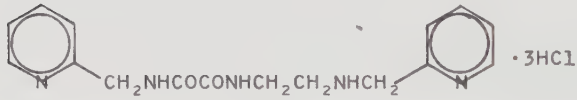


PAO



PDO

PO



PPO

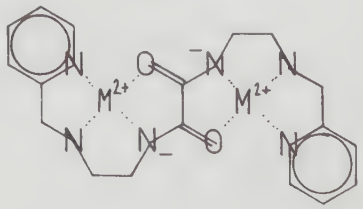
Angesichts der unerwartet grossen analytischen Schwierigkeiten und der Tatsache, dass nur PAO 8 Koordinationsstellen besitzt, wurden nur die Komplexe von PAO quantitativ untersucht, während die restlichen Liganden zu qualitativen Vergleichszwecken beigezogen wurden. Die berechneten Werte finden sich in Tabelle 1 (S. 48) und Tabelle 7.

Bei der Titration von PAO bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1,8:1 zeigte sich, dass ein Komplex von der stöchiometrischen Form M_2L bereits bei pH 5 vollständig ausgebildet war, während beim freien PAO nur die beiden Pyridinprotonen sauer waren; für die beiden Aminprotonen erhielt man pK-Werte von 6,831 und 7,789 und die beiden Amidprotonen waren überhaupt nicht titrierbar. Erstaunlich ist aber, dass auch bei einer 1:1-Titration Cu^{2+} zwischen pH 4 und pH 8 bis zu 80% als M_2L vorliegt. Daneben wurde auch der Ni^{2+}-Komplex von PAO untersucht.

Tabelle 7

Ligand	Gleichgewicht			pK-Werte
PAO	H_6L	$\rightleftharpoons$	$H_5L + H$	1,55
	H_5L	$\rightleftharpoons$	$H_4L + H$	1,55
	H_4L	$\rightleftharpoons$	$H_3L + H$	6,831
	H_3L	$\rightleftharpoons$	$H_2L + H$	7,789
	$H_4L + 2\ Cu$	$\rightleftharpoons$	$Cu_2LH_2 + 2\ H$	-0,521
	Cu_2LH_2	$\rightleftharpoons$	$Cu_2L + 2\ H$	6,618
	$Cu_2L + H_4L$	$\rightleftharpoons$	$2\ CuLH_2$	0,945
	$Cu_2L + H_2L$	$\rightleftharpoons$	$2\ CuLH$	0,48
	$CuLH$	$\rightleftharpoons$	$CuL + H$	9,4
	$H_4L + Ni$	$\rightleftharpoons$	$NiLH_2 + 2\ H$	7,139
	$NiLH_2$	$\rightleftharpoons$	$NiLH + H$	5,526
	$NiLH$	$\rightleftharpoons$	$NiL + H$	10,579
	$CuLH + Ni$	$\rightleftharpoons$	$CuNiL + H$	0,56
	$H_4L + Co$	$\rightleftharpoons$	$CoLH_3 + H$	2,58
	$CoLH_3$	$\rightleftharpoons$	$CoLH_2 + H$	7,285
	$CoLH_2$	$\rightleftharpoons$	$CoLH + H$	6,09
	$CoLH$	$\rightleftharpoons$	$CoL + H$	9,31
PDO	H_4L	$\rightleftharpoons$	$H_3L + H$	3,97
	H_3L	$\rightleftharpoons$	$H_2L + H$	9,027

Dabei zeigte sich, da bei Ni^{2+}-Ueberschuss das Hydroxid ausfällt, dass mit Ni^{2+} nur mononucleare Komplexe gebildet werden. Titriert man nun aber ein System mit einem Cu-Ni-PAO-Verhältnis von 1:0,8:1, so erhält man keine Ausfällung von Nickelhydroxid. Damit dürfte für PAO der Nachweis eines heterobinuclearen Komplexes gelungen sein, da binucleare Partikel vorhanden sein müssen. Auch wenn man annimmt, dass sämtliche Cu^{2+}-Ionen mit der Hälfte des Liganden binucleares Cu_2L bilden, bleibt immer noch ein Ni-PAO-Verhältnis von 0,8:0,5, so dass ein binuclearer Nickelkomplex gebildet werden müsste. Dies ist aber unmöglich, wie die Untersuchung der Komplexbildung von Ni^{2+} und PAO gezeigt hat. Die Untersuchung der Spektren zeigte eine schulterartige Bande im nahen UV ähnlich derjenigen, die bei dimerem Kupferacetat beschrieben wird [13]. Es gelang zu zeigen, dass sich diese Bande proportional verhält zum Vorliegen der Partikel Cu_2L. Dies lässt sich anhand der Verteilungskurven verfolgen. Bei der Untersuchung des heterobinuclearen Cu-Ni-PAO-Systems nimmt die Bande ab mit der Abnahme der Konzentration von Cu_2L und mit der Zunahme der Konzentration von CuNiL. Als Struktur für die Partikel M_2L - für Cu_2L wie auch für CuNiL - kommt nur folgende in Frage:



Die Planarität dieser Struktur wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse kürzlich nachgewiesen, so dass im Falle von Cu_2L eine direkte Cu-Cu-Bindung ausgeschlossen werden kann, da die beiden Cu^{2+}-Ionen zu weit voneinander entfernt sind. Der Elektronentransfer muss in diesem Fall über die Amidbrücke stattfinden.

Ferner musste für die mathematische Auswertung des Cu-Ni-PAO-Systems ein neues Programm geschaffen werden, das auf der Grundlage des erwähnten Hauptprogrammes [32] imstande ist, Gleichungen mit drei Unbekannten zu lösen.

Weitere Untersuchungen mit PAO zeigten, dass auch Zn^{2+} mit PAO binucleare Komplexe bilden kann und dass sich die UV-Bande beim CuZnL-Komplex analog zum CuNiL-Komplex verhält.

Bei der Untersuchung der weiteren Liganden fand man, dass PDO und PO zwar relativ unstabile binucleare Kupferkomplexe, aber keine heterobinuclearen Komplexe bilden. PPO bildet dagegen recht stabile binucleare Kupferkomplexe, wobei allerdings erstaunlich ist, dass die UV-Bande erst in deutlich alkalischem Milieu erscheint. Es dürfte deshalb von Interesse sein, in einer weiteren Arbeit die Notwendigkeit einer bestimmten Symmetrie für die Cu-Cu-Wechselwirkung, sowie die Ladungsverteilung der betreffenden Partikel zu untersuchen.

8. Literaturverzeichnis

[1] G.Schwarzenbach, Helv., 33, 947 (1950)

[2] G.Wiedemann, Ann., 68, 326 (1848)

[3] S.Fallab, Z.f.nat.-med. Grundlagenf., 1, 333 (1963)

[4] A.F.Martell, Biochem., 3, 1169 (1964)

[5] A.Zuberbühler, Dissertation, Basel (1965)

[6] A.K.Chakraburtty, N.N.Gosh, P.Rây, J.Ind.Chem.Soc., 30, 185 (1953)

[7] S.P.Datta, B.R.Rabin, Biochem. et Biophys. Acta, 19, 572 (1965)

[8] Th.Kaden, A.Zuberbühler, Helv., 54, 1361 (1971)

[9] H.Freeman in "Biochemistry of Copper", J.Peisach, P.Aisen, W.Blumberg eds., Academic Press, New York 1966, S.77

[10] Th.Kaden, A.Zuberbühler, Helv., 51, 1797 (1968)

[11] A.Zuberbühler, S.Fallab, Helv., 50, 889 (1967)

[12] R.Griesser, S.Fallab, Chimia, 22, 90 (1968)

[13] M.Kato, H.R.Jonassen, J.C.Fanning, Chem.Rev., 64, 99 (1964)

[14] B.N.Figgis, R.L.Martin, J.Chem.Soc.(A), 3837 (1956)

[15] R.L.Martin, H.Waterman, J.Chem.Soc.(A), 2545 (1957)

[16] L.S.Forster, C.J.Ballhausen, Acta Chem.Scand., 16, 1385 (1962)

[17] R.Tsuchida, S.Yamada, Nature, 176, 1171 (1955)

[18] I.G.Ross, Trans.Faraday Soc., 55, 1057 (1959); I.G.Ross, J.Yates, ibid., 55, 1064 (1959); M.Tonnet, S.Yamada, I.G.Ross, ibid., 60, 840 (1964)

[19] E.Boudreaux, Inorg.Chem., 3, 506 (1964)

[20] M.Inoue, M.Kubo, Inorg.Chem., 9, 2310 (1970)

[21] R.W.Jotham, S.F.A.Kettle, J.Chem.Soc.(A), 2816 (1969); idem, ibid., 2821 (1969)

[22] L.Dubicki, R.L.Martin, Inorg.Chem., 5, 2203 (1966)

[23] D.M.L.Goodgame, N.J.Hill, D.F.Marsham, A.C.Skapski, M.L.Smart, P.G.H.Troughton, Chem.Comm., 629 (1969)

[24] H.Ewald, E.Sinn, Inorg.Chem., 8, 537 (1969)

[25] R.Griesser, Dissertation, Basel (1967)

[26] J.C.Wang, J.E.Baumann, Inorg.Chem., 4, 1613 (1965)

[27] P.Donatsch, Dissertation, Basel (1970)

[28] K.H.Gerber, Dissertation, Basel (1971)

[29] I.Leden, Z.Phys.Chem., 188A, 160 (1941)

[30] L.Sillén, Acta Chem.Scand., 16, 159 (1962); idem, ibid., 18, 1085 (1964)

[31] D.Perrin, I.Sayce, Talanta, 14, 833 (1967)

[32] Th.Kaden, A.Zuberbühler, Talanta, 18, 61 (1971)

[33] A.M.Bond, Coord.Chem.Rev., 6, 377 (1971)

[34] Th.Kaden, A.Zuberbühler, Helv., 49, 2189 (1966)

[35] C.Jørgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, Oxford 1964, S.107 ff.

[36] J.Bjerrum, C.Jørgensen, Acta Chem.Scand., 8, 1275 (1954)

[37] A.Zuberbühler, Th.Kaden, Helv., 51, 1805 (1968)

[38] E.Kokot, R.Martin, Inorg.Chem., 3, 1306 (1964)

[39] A.I.Vogel, "A Textbook of Practical Organic Chemistry", Longmans, Green and Co., London 1948, S.161 ff.

[40] G.Forssel, Ber., 24, 846 (1891); idem, ibid., 25, 2132 (1892)

[41] K.Freund, Ber., 17, 780 (1884)

9. Curriculum vitae

Am 27. Oktober 1944 wurde ich, Urs Peter Buxtorf, als Sohn des Lehrers Dr. Peter Buxtorf und seiner Frau Gertrud, geborene Hoffmann, in Basel geboren. Nach vier Jahren Primarschule und acht Jahren Gymnasium schloss ich meine Mittelschulausbildung im Frühling 1963 mit der Maturitätsprüfung Typus A ab.

Im Sommersemester 1963 begann ich mein Chemiestudium an der Universität Basel. Nach dem ersten und zweiten Vordiplom wurde mir am 13. Mai 1968 das Diplom für Chemie erteilt.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Fallab begann ich im September 1968 am anorganischen Institut der Universität Basel die vorliegende Dissertation. Im Dezember 1969 übernahm ich die Stelle eines Praktikumsassistenten. Meine Ausbildung an der Universität wurde ergänzt durch ein Praktikum bei der Firma F. Hoffmann - La Roche in Basel.

Im August 1970 verheiratete ich mich mit Fräulein Christine Probst.

Danken möchte ich an dieser Stelle meinen Eltern, die mir meine Ausbildung ermöglicht haben.

Herrn Prof. Dr. S. Fallab und Herrn PD Dr. A. Zuberbühler danke ich für ihr stetes Wohlwollen und für wertvolle Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit. Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. B. Prijs für die sorgfältige Beratung in Literatur- und Nomenklaturfragen.

Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und

Praktika der folgenden Herren Professoren und Dozenten:

H. Bloch, E. Bonjour, M. Brenner, P. Buchner, A. Bühler, H. Erlenmeyer, A. Ernst, S. Fallab, J. Gantner, C. Grob, E. Heilbronner, P. Huber, Th. Kaden, P. Läuger, H. Löffler, B. Prijs, H. Reinhardt, K. Schefold, P. Schiess, H. Seiler, H. Sigel, P. Straub, Ch. Tamm, M. Thürkauf, J. Tomcsik, R. Wizinger, A. Zuberbühler.